ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1883.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXIX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1883

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

EXPÉRIENCES FAITES A L'EXPOSITION D'ÉLECTRICITÉ,

PAR MM. ALLARD, LE BLANC, JOUBERT,
POTIER ET H. TRESCA.

INTRODUCTION.

Les expériences dont il est rendu compte dans ce Travail sont celles qui ont été exécutées à l'Exposition d'électricité en 1881; elles avaient pour but de réunir un ensemble de données numériques sur les principaux appareils exposés, plus particulièrement sur les différents modes d'éclairage et les accumulateurs.

L'attention dont il a été l'objet lors de la publication des premiers résultats nous a seule donné à penser qu'il pouvait être publié dans les *Annales de Chimie et de Physique,* bien qu'il ne puisse prétendre à la rigueur des recherches scientifiques auxquelles ses colonnes sont habituellement ouvertes. Il comporte seulement, malgré le peu de temps dont nous avons pu disposer pour l'exécution d'expériences aussi nombreuses, quelque intérêt par la variété des données numériques qu'il renferme et qui ont été déterminées dans les conditions les plus variées de la pratique, et sans aucune idée préconçue.

Un Comité spécial (M. Tresca, président, M. Everett, vice-président, M. Joubert, secrétaire) avait été chargé

de cette mission par le Jury de l'Exposition; tous les résultats ont été recueillis et mis en ordre par MM. Allard, Le Blanc, Joubert, Potier et Tresca, et c'est en leur nom que le Travail est publié. Mais ils ne peuvent oublier le concours qui leur a été prêté par un grand nombre de leurs collègues du Jury, et ils doivent en outre remercier MM. Alfred et Gustave Tresca, qui ont donné tous leurs soins aux constatations des données mécaniques, ainsi que trois jeunes ingénieurs des télégraphes, MM. de la Touanne, de Neuville et Cossigny, dont le concours leur a été précieux.

Dans l'ensemble de ce Travail nous avons résumé :

1° L'indication, en termes généraux, des méthodes qui ont été employées pour chaque genre de détermination, mécanique, électrique et photométrique;

2° Les résultats de toutes les expériences sur les différents systèmes d'éclairage électrique;

3° Une étude spéciale due aux soins d'une Sous-Commission, sur les lampes à incandescence;

4° Les résultats des expériences sur l'accumulateur de M. Faure;

5° Quelques indications sur le transport électrique du travail mécanique;

6° Enfin les résultats de nos expériences sur quelques machines à gaz et sur la machine à vapeur de MM. Carels frères, qui figuraient à l'Exposition.

I. — MÉTHODES EMPLOYÉES.

DÉTERMINATIONS MÉCANIQUES.

Dans les expériences qui ont été faites à l'Exposition d'électricité sur les différents systèmes d'éclairage électrique, nous aurions désiré qu'il fût possible de se servir, pour faire fonctionner toutes les machines magnéto-électriques, d'une seule machine à vapeur avec interposition

d'un dynamomètre enregistreur et nous comptions employer dans ce but la machine de MM. Olry et Grandemange, qui se trouvait la plus rapprochée du laboratoire photométrique pour lequel l'Administration a bien voulu mettre à notre disposition un local non occupé, et placé derrière l'installation de la Compagnie *Force et Lumière*.

Cette machine Olry et Grandemange était installée devant un arbre intermédiaire, tournant à raison de trois cents révolutions par minute, et qui pouvait, au moyen de poulies convenables, donner le mouvement aux diverses machines électriques, qu'il était très facile d'apporter et de fixer sur une plate-forme construite spécialement pour assurer une bonne installation.

Cette machine avait été munie de deux indicateurs de pression, installés respectivement sur les deux chambres de vapeur, et au moyen desquels on a relevé de nombreux diagrammes de travail dans toutes les conditions des essais à faire; au moyen d'un détendeur de vapeur placé sur la conduite d'amenée, on pouvait d'ailleurs modifier la pression d'introduction, de manière à obtenir, en variant les ressorts de l'indicateur, des diagrammes fort nets et d'une assez grande surface pour que les aires soient convenablement mesurées avec le planimètre d'Amsler.

On a fait subir à tous ces diagrammes une réduction à 0,85 de leur valeur, pour ne comprendre dans les Tableaux définitifs que l'estimation du travail réellement disponible sur l'arbre moteur de la machine génératrice; on sait, en effet, que ce coefficient 0,85 donne assez exactement la mesure du rapport entre le travail mesuré au frein et le travail mesuré à l'indicateur.

On a d'ailleurs opéré de la même façon pour constater le travail de la machine électro-magnétique, tournant à circuit ouvert, et le travail de la première transmission seule.

C'est bien ainsi que la plupart des expériences ont été faites; mais, eu égard à l'époque où la plate-forme a été

établie, le temps nous aurait fait défaut pour étudier tous les appareils que nous voulions examiner et nous avons été conduits, dans d'autres circonstances, à opérer de la même façon sur les installations mêmes des autres exposants.

Les résultats auraient été peut-être plus exactement comparables si nous nous étions toujours servis de la même machine motrice; mais, d'un autre côté, nous aurions dû laisser en dehors de notre examen plus d'un appareil qui n'aurait pu être transporté, et par l'emploi du coefficient unique 0,85 dont nous avons indistinctement affecté, dans tous les cas, la valeur du travail indiqué, nous avons, autant qu'il nous était possible de le faire, déterminé l'exacte mesure du travail, telle qu'on l'aurait obtenue dans des usines distinctes, où les différents appareils auraient été séparément installés.

Le nombre des tours de la machine motrice par minute a été compté séparément, à chaque tracé de diagramme.

Le nombre des tours de la machine électrique a été de temps en temps relevé au moyen d'un compteur spécial.

Dans notre installation principale, l'arbre intermédiaire était entraîné par deux courroies symétriques montées respectivement sur les deux volants du moteur; la courroie qui transmettait le travail à la machine conduite diminuait plutôt qu'elle n'augmentait le frottement de cet arbre, par suite de la traction en sens contraire due à la courroie qui conduisait la machine électro-magnétique en expérience; et, comme l'ensemble de la transmission se trouvait presqu'en ligne droite et que les deux tractions sur la poulie intermédiaire agissaient en sens contraires, on ne saurait commettre une grave erreur en déduisant le travail de la première transmission du travail en pleine marche, pour une même vitesse.

Toute incertitude à cet égard se trouve d'ailleurs dissipée lorsqu'on compare le travail électrique à la mesure

ainsi obtenue du travail mécanique. Dans la plupart des essais, les deux chiffres s'accordent de la manière la plus satisfaisante.

Nous devons faire remarquer toutefois qu'en ce qui concerne les machines Siemens et les machines Ducommun, nous nous sommes exclusivement servis, pour la mesure du travail moteur, de l'un ou des deux dynamomètres de M. Von Alteneck; ces instruments, dont le mode d'évaluation repose sur l'appréciation de la différence des tensions des deux brins de la courroie motrice, sont d'une installation très facile, et, sous ce rapport, ils constituent un progrès sérieux en ce qui concerne l'emploi des instruments dynamométriques. Ils ont surtout bien fonctionné entre les mains de notre collègue de la Commission, M. Amsler, et nous leur reprocherons seulement de n'être peut-être pas d'une sensibilité suffisante pour les déterminations les plus délicates. Mais, d'un autre côté, ils seront, à n'en pas douter, d'une grande utilité pratique dans les déterminations d'atelier, pour lesquelles une complète rigueur ne serait pas exigible.

DÉTERMINATIONS ÉLECTRIQUES.

Dans une installation presque improvisée, comme celle du Palais de l'Industrie, il fallait s'en tenir à des méthodes et à des appareils simples. En outre des appareils usuels pour la mesure des résistances, boîte de résistance à cadrans et galvanomètre astatique de Thomson, appareils qui avaient été prêtés obligeamment par MM. Elliot, de Londres, la Commission a employé le galvanomètre Deprez, l'électrodynamomètre de Siemens et l'électromètre à cadrans de sir W. Thomson, sous la forme que lui a donnée M. Mascart ([1]).

([1]) *Journal de Physique*, t. IX, p. 227; 1880.

Galvanomètre Deprez.

La partie mobile de ce galvanomètre est constituée par un système d'aiguilles en fer doux, montées parallèlement entre elles sur un axe unique et placées dans le champ magnétique, sensiblement uniforme, compris entre les branches d'un très fort aimant en fer à cheval. Le cadre galvanométrique est placé entre l'aiguille et les branches de l'aimant; son plan coïncide avec celui du fer à cheval; par suite, il donne un champ magnétique qu'on peut considérer comme sensiblement perpendiculaire au premier. Si les deux champs étaient uniformes, l'instrument serait une boussole des tangentes; en réalité, les déviations, tant qu'elles ne dépassent pas 30°, sont sensiblement proportionnelles aux intensités, bien que croissant un peu moins vite.

Deux galvanomètres de ce type ont été employés, l'un, pour les courants inférieurs à 20 ampères, donnait en moyenne $0^{amp},57$ par division; l'autre, pouvant mesurer des courants allant jusqu'à 100 ampères, donnait sensiblement 2 ampères par division. Le premier avait été construit par M. Carpentier, le second par M. Breguet; tous deux avaient été mis à la disposition de la Commission par les constructeurs.

Électrodynamomètre Siemens.

Dans cet appareil très pratique, le courant entier passe successivement dans les deux cadres. Le cadre mobile est formé d'un fil unique; son plan est maintenu perpendiculaire au cadre fixe par la torsion d'un ressort en spirale; l'angle de torsion est proportionnel au carré de l'intensité du courant. Le cadre fixe se compose de deux fils indépendants, de grosseurs différentes, et donnant un nombre inégal de spires; on emploie l'un ou l'autre fil, suivant l'in-

tensité du courant. Avec le fil fin, l'intensité était donnée par la racine carrée du nombre des divisions qui mesurait la torsion; avec le gros fil, par la racine carrée de ce même nombre multiplié par 10.

Électromètre à cadrans.

L'électromètre à cadrans peut être disposé de manière à fournir d'une manière très simple les principales données électriques relatives au fonctionnement des machines, soit à courants continus, soit à courants alternatifs.

L'instrument était employé sous la forme que lui a donnée M. Mascart. L'aiguille est portée par une suspension bifilaire et la tige de platine qui la supporte plonge par sa partie inférieure dans un godet plein d'acide sulfurique, qui sert à la fois à charger l'aiguille, à amortir les oscillations et à maintenir l'air sec à l'intérieur de l'appareil. L'aiguille porte un miroir concave qui donne sur une échelle placée au double de la distance focale l'image d'un fil délié.

La méthode [1] suivie par la Commission dans l'emploi de cet instrument consiste à supprimer toute source étrangère d'électricité pour charger soit l'aiguille, soit les cadrans, et à mettre simplement ceux-ci en relation convenable avec différents points du circuit.

Si l'on appelle V_1 et V_2 les potentiels des cadrans et V celui de l'aiguille, on a, en désignant par k une constante et par d la déviation observée, la formule connue

$$d = k(V_2 - V_1)\left(V - \frac{V_2 + V_1}{2}\right). \tag{1}$$

On détermine facilement la constante k en reliant l'aiguille électriquement à l'une des paires de cadrans et en

---

[1] J. Joubert, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, juillet 1880; *Annales de l'École Normale supérieure*, 1881.

mettant respectivement chacune des paires en communication avec les deux pôles d'une pile formée d'un nombre quelconque de petits éléments Daniell bien isolés. Avec cette disposition, on a $V = V_2$, et la formule (1) se réduit à

$$d = \frac{k}{2}(V_2 - V_1)^2. \tag{2}$$

Si n est le nombre d'éléments employés et si l'on adopte $1^{\text{volt}},08$ pour la valeur d'un daniell, on a

$$k = \frac{2d}{n^2 . 1,08^2}.$$

Il est d'ailleurs facile de vérifier, en faisant varier le nombre n des éléments, que la déviation est bien proportionnelle au carré de la différence du potentiel.

Mesure de l'intensité.

L'aiguille est reliée, comme il vient d'être dit, à l'une des paires de cadrans. Ceux-ci sont mis en communication avec les deux extrémités A et B d'une résistance connue R placée dans le circuit. Si V_1 et V_2 représentent les potentiels des deux points A et B, on a, d'après la formule (2),

$$d = \frac{k}{2}(V_2 - V_1)^2,$$

et, comme d'ailleurs l'intensité I du courant est donnée par l'équation

$$I = \frac{V_2 - V_1}{R},$$

on a

$$I = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{2d}{k}};$$

ou, en posant $a = \sqrt{\frac{2}{k}}$,

$$I = \frac{a\sqrt{d}}{R}. \tag{3}$$

La déviation de l'électromètre, dans ces conditions, étant proportionnelle au carré de la différence de potentiel, est indépendante du signe de cette différence. Il en résulte que si, au lieu d'un courant continu, on a des courants alternatifs tels que la durée de leur période soit petite par rapport à la durée des oscillations de l'aiguille, celle-ci, entraînée toujours dans le même sens, quel que soit le signe des courants, prend une déviation fixe, proportionnelle à la moyenne des valeurs successives du carré de $V_2 - V_1$.

Dans ce cas, l'intensité qu'on déduira de la déviation par la formule (3) sera l'intensité moyenne, telle que la donneraient l'électrodynamomètre ou les méthodes calorimétriques, celle enfin dont le carré est proportionnel à l'énergie qui apparaît dans le circuit sous forme de chaleur.

L'emploi de l'instrument ainsi disposé pour la mesure des courants continus ou alternatifs ne le cède en rien pour la simplicité et la précision à l'emploi du galvanomètre. Rien n'est plus facile, avec une suspension bifilaire à écartement variable, que de donner à l'instrument une sensibilité convenable. Ajoutons enfin que la facilité extrême avec laquelle on détermine la constante par la méthode indiquée plus haut assure aux mesures un haut degré de sécurité.

Avec les courants alternatifs, une précaution est indispensable : c'est de n'interposer entre les deux points A et B du circuit reliés à l'électromètre que des résistances disposées de manière à éviter les effets secondaires d'induction ; autrement la valeur *apparente* de la résistance interposée R pourrait être très notablement plus grande que la valeur *réelle*. Avec un courant de forme sinusoïdale, qui est sensiblement celle de la plupart des machines à courants alternatifs, si l'on appelle T la durée de la période, L le coefficient de selfinduction et R la résistance, celle-

ci se comportera comme une résistance

$$\left(R^2 + \frac{4\pi^2 L^2}{T^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

et la différence de potentiel mesurée par l'électromètre sera celle qui correspond à cette résistance apparente.

Les résistances employées dans les expériences étaient des charbons pour lumière électrique de 22^{mm} de diamètre; les tiges, au nombre de seize, étaient placées parallèlement et disposées de manière que le courant les traversât alternativement en sens inverses. Les seize charbons, disposés en série, avaient une résistance totale d'un ohm; on pouvait les grouper en dérivation pour avoir des résistances plus faibles. Quand les charbons s'échauffaient par suite du passage du courant, on prenait leur résistance au moment même de l'expérience.

Mesure de la chute de potentiel dans l'arc électrique.

L'instrument étant toujours disposé de la même manière, c'est-à-dire l'aiguille étant réunie à l'un des cadrans, supposons que les deux points du circuit mis en communication avec l'électromètre soient pris de part et d'autre d'un arc électrique, soit sur les deux charbons, soit aux deux bornes de la lampe. Si l'on appelle R' la résistance effective qui existe entre les deux points, I l'intensité du courant et E la chute brusque du potentiel qui existe dans tout arc électrique et qu'on désigne sous le nom de *force électromotrice de l'arc*, la différence totale de potentiel $V'_2 - V'_1$ qui existe entre les deux points A et B est égale à

$$IR' + E,$$

et cette différence est donnée immédiatement par la déviation de l'électromètre. Bien qu'il soit difficile de faire le départ entre les deux termes de la somme $IR' + E$, cette donnée n'en est pas moins d'un grand intérêt.

Si les trois quantités I, R′ et E sont variables, comme cela a lieu dans le cas des courants alternatifs, l'électromètre donne la valeur moyenne de la différence de potentiel définie par l'expression

$$\frac{1}{t}\int_0^t (V'_2 - V'_1)^2\,dt,$$

dans laquelle t représente un temps quelconque, suffisamment grand par rapport à la durée d'une période.

Quand il s'agit d'un courant continu, la différence de potentiel $RI' + E$ peut être obtenue, comme on sait, avec un galvanomètre à très grande résistance. Pour les courants alternatifs, il ne paraît pas y avoir d'autre instrument que l'électromètre, employé comme il vient d'être dit, qui soit capable de fournir cette donnée.

Calcul de l'énergie consommée dans l'arc.

Pour avoir l'énergie dépensée dans l'arc, il faut multiplier la différence de potentiel $IR' + E$ par l'intensité I du courant. Si l'on appelle d et d' les déviations de l'électromètre quand les deux cadrans sont mis en communication avec les deux extrémités de la résistance R, puis avec les deux bornes de la lampe, on aura

$$W = I(IR' + E) = \frac{(V_2 - V_1)(V'_2 - V'_1)}{R} = \frac{a^2}{R}\sqrt{dd'}.$$

Il faut remarquer toutefois que, dans le cas des courants alternatifs, le calcul qui précède donne la valeur de l'expression

$$\frac{1}{Rt}\sqrt{\int (V_2 - V_1)^2\,dt \times \int (V'_2 - V'_1)^2\,dt},$$

tandis que l'expression du travail W est

$$W = \frac{1}{Rt}\int (V_2 - V_1)(V'_2 - V'_1)\,dt\ (^1).$$

(1) On verra, par les tableaux qui suivent, que, dans la pratique, ce deux intégrales ne diffèrent pas d'une manière sensible.

La disposition suivante permet d'avoir, dans tous les cas, la valeur exacte de cette dernière expression.

Mesure directe de l'énergie dépensée dans l'arc [1].

Considérons quatre points A, B et A′, B′ sur le circuit; les deux points A et B sont pris de part et d'autre d'une résistance connue R, les deux points A′ et B′ de part et d'autre de l'arc électrique. Soient V_1, V_2 et V'_1 et V'_2 les potentiels de ces points.

L'aiguille de l'électromètre est maintenant isolée ainsi que les deux cadrans. Ceux-ci sont mis en communication avec les deux points A et B.

On met d'abord l'aiguille en communication avec le point B′ et l'on observe une déviation d; on a, d'après la formule (1),

$$d = k(V_2 - V_1)\left(V'_2 - \frac{V_2 + V_1}{2}\right).$$

On met ensuite l'aiguille en communication avec le point A′; la déviation observée est d'; on a

$$d' = k(V_2 - V_1)\left(V'_1 - \frac{V_2 + V_1}{2}\right).$$

Ces équations, retranchées membre à membre, donnent

$$d - d' = k(V_2 - V_1)(V'_2 - V'_1).$$

On a d'ailleurs

$$RI = V_2 - V_1, \quad IR' + E = V'_2 - V'_1;$$

par suite

$$d - d' = kRI(IR' + E) = kRW,$$

et enfin

$$W = \frac{d - d'}{kR} = \frac{a^2}{2R}(d - d').$$

---

(1) A. Potier, *Journal de Physique*, 1881, p. 445.

Dans le cas de courants alternatifs, on a

$$d - d' = \frac{k}{t}\int (V_2 - V_1)(V'_2 - V'_1)\,dt.$$

Par conséquent, la méthode donne dans tous les cas la valeur exacte du travail.

Remarquons enfin que si, entre les deux points A′ et B′, au lieu d'une lampe électrique, on avait un moteur électrique ou tout autre engin capable de convertir l'énergie électrique en quelque autre forme de l'énergie, les méthodes indiquées ci-dessus permettraient, de la même manière, de déterminer la chute de potentiel entre les deux points et le travail consommé entre ces deux points.

MARCHE DES EXPÉRIENCES.

Dans la plupart des expériences, la machine était placée dans le voisinage du laboratoire. Le circuit était formé par un câble isolé, de 75 brins de 1^{mm} de diamètre. Sa longueur n'atteignait pas 100^{m} et, dans la plupart des cas, sa résistance pouvait être considérée comme négligeable. Dans le cas de courants continus, on mettait dans le circuit un des galvanomètres Deprez, l'électrodynamomètre Siemens et une résistance de charbon en rapport avec la résistance de la machine. La valeur de cette résistance est indiquée dans chaque expérience. Deux fils fins parfaitement isolés partaient des deux bornes de la lampe; deux autres des extrémités de la résistance de charbon. Ces fils étaient mis en communication, comme il a été dit, avec les électromètres; ils ne dérivaient évidemment aucun courant et ne fournissaient aux instruments qu'une charge statique. On opérait de même avec les courants alternatifs, avec cette différence que le galvanomètre était mis hors du circuit. Les lectures se faisaient simultanément sur les divers instruments et exigeaient le concours de plusieurs observateurs.

CALCUL DES EXPÉRIENCES.

Les données immédiates de l'observation sont :

1° La résistance de la machine ;

2° La résistance du circuit extérieur, les lampes non comprises ;

3° L'intensité du courant ;

4° La différence de potentiel aux bornes de la lampe ;

5° Le travail électrique consommé dans la lampe.

En appelant R la somme des résistances 1° et 2° et I l'intensité du courant, le produit RI^2 représente l'énergie absorbée par le circuit indépendamment des lampes. L'expression du travail correspondant en chevaux-vapeur est

$$\frac{RI^2}{75g}.$$

Dans le cas des courants alternatifs, I est l'intensité moyenne définie comme il a été dit plus haut.

Le produit EI de la différence de potentiel E aux bornes de la lampe par l'intensité donne de même l'énergie consommée dans la lampe. Elle a pour valeur en chevaux-vapeur

$$\frac{EI}{75g}.$$

Avec les courants continus le travail d'une lampe ainsi calculé est identique au travail mesuré directement ; il n'en diffère que d'une quantité négligeable dans les expériences actuelles quand il s'agit des courants alternatifs.

Les deux nombres ont été distingués dans les Tableaux par les mentions : *Travail calculé, Travail observé.*

La somme

$$RI^2 + nEI,$$

n étant le nombre des lampes intercalées dans le circuit, donne le travail électrique du courant. Si la machine alimente plusieurs circuits, le travail électrique total désigné

dans le Tableau par T′ est la somme des travaux ainsi calculés pour chaque circuit.

Enfin la somme

$$nE + RI,$$

pour un courant particulier, est désignée comme force électromotrice moyenne relative à ce circuit.

DÉTERMINATIONS PHOTOMÉTRIQUES.

Dans les expériences auxquelles a procédé la Commission du jury, les mesures photométriques ont été prises avec le photomètre de Foucault, en employant comme unité une lampe Carcel brûlant 42^{gr} d'huile de colza épurée par heure. Malgré les difficultés que présente la différence de coloration des lumières qu'il s'agissait de comparer, les observateurs n'ont pas cru devoir employer l'interposition d'un verre coloré qui uniformise les teintes, mais qui peut en même temps altérer beaucoup le rapport des intensités lumineuses. Ils se sont habitués à comparer et à égaliser les intensités des lumières produites par l'huile de colza et par l'électricité, l'une un peu jaune, l'autre plus ou moins bleue, et la concordance généralement satisfaisante des résultats obtenus par chacun d'eux indique que leurs appréciations ne s'éloignent pas trop de la vérité.

Les variations plus ou moins fréquentes que présente la lumière électrique, surtout lorsqu'elle est produite par l'arc voltaïque, constituent une autre difficulté. Pour avoir une moyenne suffisamment exacte de l'intensité, il faut que les observations soient nombreuses, et qu'elles se fassent à des intervalles de temps égaux. Dans les expériences de l'Exposition, les mesures ont été prises de trente en trente secondes, quelquefois de quinze en quinze secondes, et en général par séries de 10 ou 20.

Pour avoir une comparaison exacte des différents foyers lumineux, électriques ou autres, il ne suffit pas d'en connaître l'intensité dans le sens horizontal. Notamment pour

les foyers à arc voltaïque et à courant continu dont l'intensité maximum est dirigée vers le bas, l'intensité horizontale donnerait une idée peu exacte de leur véritable valeur moyenne. Si l'on veut avoir des résultats comparables, il faut, en général, déterminer la loi des intensités émises dans les différentes directions de l'espace, et calculer l'éclairement moyen d'une sphère dont le point lumineux est le centre. Lorsque le foyer est symétrique par rapport à l'axe vertical, ce qui est le cas le plus général, il suffit de connaître la courbe des intensités dans un azimut; on divise alors la sphère en zones horizontales suffisamment étroites, et l'on multiplie la surface de chacune de ces zones par l'intensité lumineuse du rayon qui correspond à son parallèle moyen. En divisant la somme de ces produits par la surface de la sphère, on obtient ce que nous appelons l'*intensité moyenne sphérique* du foyer considéré.

Les intensités lumineuses au-dessus et au-dessous de l'horizon ont été, en général, mesurées pour des directions prises de 15° en 15°, principalement pour les angles de 30°, 45° et 60°. Les zones sphériques qui correspondent à ces directions s'étendent de — 7° 30′ à + 7° 30′ pour l'horizon, de 7° 30′ à 22° 30′ pour la direction de 15°, de 22° 30′ à 37° 30′ pour celle de 30°, et ainsi des autres. Les surfaces de ces zones ont été rapportées à la surface totale de la sphère prise pour unité, de sorte que la somme des produits correspondants donne immédiatement, et sans qu'il y ait de division à faire, la valeur de l'intensité moyenne sphérique.

Mais ce calcul de l'intensité moyenne n'a pas toujours été possible. Le temps dont on disposait n'a pas permis de prendre pour tous les foyers l'ensemble des mesures nécessaires. On a dû souvent se contenter de mesurer l'intensité horizontale et l'intensité maximum des lumières à arc voltaïque et à courant continu, ou bien seulement

l'intensité de face pour les lumières à incandescence. Nous verrons comment on a pu, dans chaque cas spécial, déterminer la moyenne sphérique en se servant de ces données incomplètes.

Les différents foyers électriques qui ont été mesurés peuvent se diviser en quatre groupes :

Arcs voltaïques à courants alternatifs;

Arcs voltaïques à courant continu;

Bougies électriques;

Lumières à incandescence.

Nous allons les passer successivement en revue et donner dans chaque cas quelques explications sur la manière dont l'intensité moyenne sphérique a été calculée. Les Tableaux suivants, n^os^ I, II, III et V, contiennent différents types de ces calculs. La première colonne indique les directions prises de 15° en 15° au-dessus et au-dessous de l'horizon; la seconde donne les surfaces des zones correspondantes calculées comme il vient d'être dit. Viennent ensuite pour les différents foyers lumineux les intensités dans chaque direction. Pour faciliter la comparaison des différentes lumières, on a remplacé les valeurs absolues de ces intensités par leurs valeurs rapportées à l'intensité horizontale prise pour unité, et la moyenne sphérique qu'on obtient au bas du Tableau est aussi rapportée à cette même unité. On donne du reste au haut de chaque Tableau la valeur H de l'intensité horizontale en carcels, de sorte qu'il est facile de revenir à la véritable valeur des différentes intensités. Une troisième colonne indique, pour chaque lumière, les intensités exprimées en fonction de la moyenne sphérique prise pour unité, et ce sont les chiffres de cette colonne qui ont servi à construire les figures des *Pl. I, II* et *III*, représentant les courbes d'intensité verticale pour les différentes lumières. Les mêmes renseignements relatifs à la lampe Carcel sont donnés à la fin de ces Tableaux pour servir de terme de comparaison.

Une seconde série de Tableaux, portant les nos VII à X, contient les résultats de toutes les expériences photométriques faites à l'Exposition. La date et l'heure de chaque expérience y sont indiquées, afin de permettre les comparaisons avec les mesures dynamométriques et électriques qui ont été prises en même temps; les colonnes suivantes donnent les valeurs des intensités lumineuses qui ont été mesurées et celle de l'intensité moyenne sphérique qui en a été déduite. Dans une colonne d'observations, on rappelle sommairement comment cette moyenne a été calculée.

Voici maintenant les explications qui concernent chaque catégorie de foyers.

Lumières à arc voltaïque, à courants alternatifs.

Les machines qui donnent cette lumière et qui ont pour premier type celles de l'*Alliance* ont été très souvent étudiées en détail, notamment au Dépôt des Phares. Les résultats moyens obtenus sur les machines de l'*Alliance* dans les différentes directions sont indiqués dans le Tableau n° I, et, en multipliant ces intensités par les surfaces des zones correspondantes, on trouve 0,90 pour l'intensité moyenne sphérique, en représentant par 1,00 l'intensité horizontale. Dans les expériences qui ont été faites au Palais de l'Industrie sur les lumières à courants alternatifs, on s'est contenté de mesurer l'intensité horizontale. Ces expériences ont porté sur une machine Méritens et sur une machine Siemens; les résultats en sont indiqués dans le Tableau n° VII et la moyenne sphérique a été calculée en multipliant l'intensité horizontale par le coefficient 0,90, qui peut s'appliquer avec une approximation suffisante à toutes les lumières de ce genre.

Lumières à arc voltaïque, à courant continu.

La question n'est pas aussi simple pour les lumières à courant continu. En effet, la courbe des intensités dans un azimut n'a plus une forme à peu près symétrique comme dans le cas des courants alternatifs. En supposant le charbon positif en haut, les intensités sont beaucoup plus fortes au-dessous de l'horizon qu'au-dessus; le maximum a lieu pour une direction variable entre 30° et 60°, et ce maximum présente, avec l'intensité horizontale, un rapport qui varie également dans des limites assez étendues. Nous avons réuni dans les Tableaux n^os I, II et III un grand nombre de résultats faisant connaître, pour différents cas de lumière à courant continu, la loi des intensités dans un plan vertical. Ces exemples ont été pris, d'une part, dans les expériences faites au Dépôt des Phares sur les machines Gramme et indiquées dans le Mémoire sur les phares électriques que l'Administration des Travaux publics a fait publier au commencement de 1881, d'autre part, dans les résultats concernant les machines Gramme, que MM. Sautter et Lemonnier ont fait connaître dans une brochure sur les appareils photo-électriques, publiée à l'occasion de l'Exposition. Nous y ajoutons les résultats de plusieurs expériences assez complètes que nous avons faites dans le Palais de l'Industrie sur les lumières Gramme, Crompton, Maxim et Weston. Nous donnons aussi, à titre de renseignement, les moyennes de mesures prises en Amérique sur des lumières de M. Brush et qui nous ont été remises par son représentant.

Les moyennes sphériques calculées, comme nous l'avons dit, pour ces différents cas, sont d'autant plus grandes que l'intensité maximum est elle-même plus forte par rapport à l'intensité horizontale. On peut trouver la loi qui lie ces quantités, en construisant pour chaque cas un point ayant pour abscisse l'intensité maximum et pour

ordonnée la moyenne sphérique, ainsi qu'on le voit sur la *fig.* 12. On reconnaît que tous ces points peuvent être considérés comme se trouvant approximativement sur une ligne droite ayant pour équation

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} x.$$

En appelant H l'intensité horizontale, M l'intensité maximum et S la moyenne sphérique, cette équation devient

$$\frac{S}{H} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{M}{H}$$

ou

$$S = \frac{1}{2} H + \frac{1}{4} M.$$

Le Tableau n° IV fait voir que les moyennes sphériques résultant de cette formule empirique diffèrent assez peu de celles qu'on obtient par le calcul exact. Les différences sont tantôt positives et tantôt négatives et leur valeur moyenne, c'est-à-dire l'erreur moyenne que l'on commet en se servant de la formule, est d'environ $3\frac{1}{2}$ pour 100.

La formule que nous venons de déterminer provient de quatorze exemples pris à des sources différentes et présentant des formes variées de courbes d'intensité. On peut évidemment, sans s'éloigner beaucoup de la vérité, l'employer pour calculer la moyenne sphérique, toutes les fois qu'on n'aura pu mesurer que l'intensité horizontale et l'intensité maximum.

Toutes les expériences faites à l'Exposition sur les lumières à arc voltaïque et à courant continu sont indiquées dans le Tableau n° VIII, qui donne la date et l'heure de l'observation, les intensités horizontale et maximum, la moyenne sphérique d'après la formule empirique, ou d'après le calcul direct lorsque cela a été possible.

Lumières à bougies.

Le calcul de la moyenne sphérique est encore plus compliqué pour les bougies que pour les lumières à arc, parce que la courbe des intensités n'est pas la même dans tous les azimuts. Voici les résultats qui ont été obtenus avec les bougies Jablochkoff, composées de crayons de $0^m,004$ de diamètre. On a d'abord mesuré l'intensité de face, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire au plan des deux crayons. En prenant cette intensité dans le sens horizontal, à 45° et 60° en haut et à 45° en bas, on a pu construire la courbe des intensités dans le plan vertical, comme on le voit sur la *fig.* 13. On a ensuite mesuré l'intensité horizontale de la bougie placée de champ et l'on a trouvé à peu près les 0,70 de l'intensité de face. Le temps ayant manqué pour mesurer, dans ce cas, les intensités au-dessus et au-dessous de l'horizon, on y a suppléé en remarquant que la courbe des intensités dans le plan des crayons doit donner à peu près les mêmes valeurs que les précédentes pour les directions un peu élevées au-dessus de l'horizon et qu'elle doit se confondre tout à fait avec elle en approchant de la verticale, tandis que, au-dessous de l'horizon, elle doit donner des valeurs qui sont à peu près moitié de celles de la courbe précédente. Les deux courbes sont tracées sur la *fig.* 13, et on peut calculer la moyenne sphérique qui correspond à chacune d'elles, comme on le voit sur le Tableau n° V. En admettant que l'intensité prise à 45° du plan des crayons diffère très peu de celle qui correspond à la direction de face, on obtiendra approximativement la moyenne sphérique de la bougie en ajoutant ensemble les trois quarts du résultat fourni par les intensités de face et un quart du résultat relatif aux intensités de champ. On trouve ainsi 0,728 pour la valeur de l'intensité moyenne sphérique, en supposant l'intensité horizontale de face représentée par

1,00. Ce résultat peut s'appliquer aux autres bougies avec une grande approximation.

Toutes les expériences faites au Palais de l'Industrie sur cette espèce de lumière sont indiquées dans le Tableau n° IX, qui est composé à peu près de la même manière que les précédents.

Lumières à incandescence.

Les expériences sur la lampe Maxim ont été assez complètes pour permettre d'en déduire l'intensité moyenne sphérique. Le charbon de cette lampe présente la forme de la lettre M; il a $0^m,024$ de hauteur, $0^m,016$ de largeur et $0^m,113$ de développement, comme l'indique la *fig.* 16; la section transversale est un rectangle de $0^{mm},5$ de largeur dans le plan de l'M et de $0^{mm},1$ d'épaisseur. Les mesures photométriques ont donné, dans le plan horizontal, des intensités proportionnelles aux nombres 1,00, 0,73 et 0,29 pour les directions de face, à 45° et de champ; les mesures prises de face, à 45° au-dessus et 45° au-dessous de l'horizon, ont donné une intensité proportionnelle au nombre 0,70. Ces résultats ont permis de construire les trois courbes de la *fig.* 14 qui représentent les intensités dans les plans verticaux de face, de champ et à 45°, et de faire le calcul de la moyenne, tel qu'il est indiqué dans le Tableau n° V. On trouve ainsi 0,548 pour intensité moyenne sphérique de la lampe Maxim, rapportée à l'intensité de face prise pour unité.

Pour les trois autres lampes à incandescence, les circonstances n'ont pas permis de prendre des mesures aussi complètes; on n'a pu mesurer que les intensités horizontales de face, et il a fallu chercher à en déduire la moyenne sphérique par des considérations de projections géométriques. Les calculs qui suivent vont faire voir combien il serait inexact de comparer les différentes lumières à incandescence, en considérant seulement leurs intensités hori-

zontales de face ou à 45°, puisque la lampe Edison, par exemple, dont le charbon a une section à peu près carrée, donne plus d'intensité à 45° que de face, tandis que la lampe Maxim, dont la section est très aplatie, en donne notablement moins.

Le charbon de la lampe Edison présente un développement de $0^m,124$, dont $0^m,096$ en deux lignes droites et $0^m,028$ en demi-cercle. La section transversale avait d'abord été indiquée comme étant rectangulaire de $0^{mm},34$ sur $0^{mm},20$; mais, d'après un autre renseignement, elle doit être considérée comme à peu près carrée de $0^{mm},30$ de côté. Il est facile, au moyen de ces données, de calculer la projection de la surface du charbon visible dans chaque direction, et, en supposant l'intensité lumineuse proportionnelle à cette projection, on a les éléments nécessaires pour calculer l'intensité moyenne sphérique, en prenant pour unité l'intensité horizontale de face. Ce calcul est indiqué dans le Tableau n° VI qui s'applique à la fois aux lampes Edison, Lane-Fox et Maxim. La première partie de ce Tableau donne l'intensité moyenne horizontale; la seconde comprend le calcul du coefficient de la moyenne sphérique pour les intensités prises dans le plan vertical perpendiculaire au plan de face, et l'on peut admettre que ce coefficient serait à peu près le même dans tous les azimuts. Il y a lieu de remarquer que, dans le calcul de la moyenne horizontale, on a tenu compte des recouvrements qui se produisent quand on regarde la lumière de champ; et que, dans le calcul des coefficients de moyenne sphérique, on a également tenu compte de l'occultation produite par le pied de la lampe en négligeant les intensités correspondant à 75° et 90° au-dessous de l'horizon.

On trouve ainsi, pour la lampe Edison, que l'intensité moyenne dans le plan horizontal est 1,19, l'intensité de face étant 1,00, et que le coefficient de moyenne sphé-

rique est 0,822, ce qui donne pour la moyenne sphérique

$$1,19 \times 0,822 = 0,98.$$

Quelques-uns des résultats contenus dans le Tableau ont été confirmés par d'autres mesures. Ainsi, M. Hagenbach, l'un des membres de la Sous-Commission qui a fait une étude spéciale des lampes à incandescence, a donné 1,22 pour la moyenne horizontale de la lampe Edison ; le Tableau donne 1,19, ce qui diffère peu. D'un autre côté, nous avons pu, le 5 juin, faire de nouvelles expériences sur des lampes Edison dans le but de déterminer le rapport entre l'intensité horizontale à 45° et l'intensité de face. A la suite d'un grand nombre de comparaisons, nous avons trouvé 1,35 pour ce rapport; le Tableau donne 1,33. L'accord est donc satisfaisant.

La lampe Lane-Fox a un charbon de section circulaire de $0^{mm},3$ de diamètre. Le développement de ce charbon est de $0^{m},086$, dont $0^{m},052$ en ligne à peu près droite et $0^{m},034$ en demi-cercle. Le calcul indiqué dans le Tableau fait voir que l'intensité moyenne horizontale est égale à 0,91 et que le coefficient de moyenne sphérique est 0,818, ce qui donne 0,74 pour l'intensité moyenne sphérique rapportée à l'intensité de face prise pour unité.

La section du charbon de la lampe Swan ne nous est pas connue; mais, comme elle est à peu près circulaire, on peut admettre pour la moyenne sphérique le même chiffre que pour la lampe Lane-Fox, c'est-à-dire 0,74.

Le Tableau contient en outre, comme moyen de contrôle, le même calcul relatif à la lampe Maxim. On trouve 0,74 pour l'intensité moyenne horizontale, 0,785 pour le coefficient de moyenne sphérique, et, par suite,

$$0,74 \times 0,785 = 0,58$$

pour l'intensité moyenne sphérique rapportée à l'intensité de face. Ce chiffre diffère peu de celui de 0,55 qu'on

a trouvé en se servant des mesures photométriques; nous conserverons 0,58 pour avoir des résultats plus comparables avec ceux des autres lampes [1].

Nous donnerons dans le Tableau n° X les résultats des expériences photométriques faites à l'Exposition sur ces différentes lampes à incandescence. Ce Tableau fait connaître la date et l'heure de chaque expérience, l'intensité horizontale de face, à 45° et de champ, enfin l'intensité moyenne sphérique calculée au moyen des coefficients qui viennent d'être déterminés.

---

[1] Dans les calculs précédents, pour la détermination de l'intensité moyenne sphérique, on a opéré pour les lampes à incandescence comme pour les autres modes d'éclairage, dans lesquels il n'était pas possible d'admettre *a priori* que la surface éclairante eût partout et en tous ses points la même intensité. Cette uniformité se trouvant réalisée dans toute la longueur des fils de charbon traversés par le même courant, le calcul de l'intensité sphérique moyenne se ferait d'une manière plus rationnelle et beaucoup plus simple, au moyen des considérations suivantes : soit S la surface totale d'un luminaire dont l'éclat est représenté, dans deux directions opposées, par l'unité sur un cercle de rayon r, son intensité sphérique moyenne sera nécessairement $S\frac{\pi r^2}{2\pi r^2} = \frac{S}{2}$ lorsque toute la lumière de l'une des directions sera supposée répartie sur la demi-sphère du même rayon r. D'un autre côté, si s est une portion quelconque de la surface éclairante, $s \cos \alpha$ sera l'intensité observée dans une direction quelconque faisant l'angle α avec la normale à cette portion de surface. Pour cette direction l'intensité observée sera $\Sigma s \cos \alpha$ et par conséquent la mesure de l'intensité sphérique moyenne par rapport à cette intensité observée sera donnée par la fraction $\frac{1}{2}\frac{S}{\Sigma s \cos \alpha}$.

Si, par exemple, on veut déterminer pour la lampe Maxim l'intensité sphérique moyenne par rapport à l'intensité horizontale de face, on trouvera

$$\frac{1}{2}\frac{S}{\Sigma s \cos \alpha} = \frac{1}{2}\frac{(0^{mm},5 + 0^{mm},1)(88 + 25)}{0^{mm},5 \times (88 + 25)} = 0,60.$$

Le Tableau donne 0,58.

CALCUL DE L'INTENSITÉ MOYENNE SPHÉRIQUE POUR DIFFÉRENTES LUMIÈRES.

Nota. — Dans les Tableaux suivants, les trois colonnes qui correspondent à chaque lumière et qui sont numérotées 1, 2, 3 représentent, savoir :

1. L'intensité dans chaque direction, rapportée à l'intensité horizontale H prise pour unité ;
2. Le produit de chaque intensité par la surface de la zone correspondante ;
3. L'intensité dans chaque direction, rapportée à l'intensité moyenne sphérique S prise pour unité.

Dans les trois premiers Tableaux, les chiffres soulignés représentent les maxima.

Tableau I.

Expériences faites au Dépôt des Phares, à Paris, sur des lumières à arcs voltaïques.

ANGLES	SURF. des zones.	ALLIANCE, H = 305.			GRAMME, Grand modèle n° 1. H = 1010.			GRAMME, Petit modèle n° 2. H = 490.			GRAMME, Petit modèle n° 3. H = 350.		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
90°	4	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
75	34	0,39	0,013	0,43	0,10	0,003	0,10	0,10	0,003	0,10	0,09	0,003	0,09
60	65	0,79	0,051	0,88	0,20	0,013	0,20	0,20	0,013	0,20	0,20	0,013	0,20
45	93	0,88	0,082	0,98	0,46	0,043	0,45	0,39	0,036	0,39	0,34	0,032	0,35
30	113	0,92	0,104	1,02	0,61	0,069	0,60	0,57	0,064	0,57	0,49	0,055	0,50
15	126	0,95	0,120	1,06	0,80	0,101	0,79	0,78	0,098	0,78	0,69	0,087	0,70
0	130	1,00	0,130	1,11	1,00	0,130	0,99	1,00	0,130	1,00	1,00	0,130	1,02
15	126	0,98	0,124	1,09	1,27	0,160	1,26	1,24	0,156	1,23	1,34	0,169	1,37
30	113	0,96	0,108	1,07	1,62	0,183	1,60	1,65	0,186	1,64	1,66	0,188	1,69
45	93	0,93	0,086	1,03	**1,90**	0,177	1,88	**2,02**	0,188	2,01	**1,89**	0,176	1,93
60	65	0,90	0,058	1,00	1,67	0,109	1,65	1,78	0,116	1,77	1,63	0,106	1,66
75	34	0,71	0,024	0,79	0,70	0,024	0,69	0,45	0,015	0,45	0,57	0,019	0,58
90	4	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
		$\frac{S}{H} = 0,900$ (*fig.* 1.)			$\frac{S}{H} = 1,012$			$\frac{S}{H} = 1,005$ (*fig.* 2.)			$S = 0,978$		

Tableau II.

Expériences faites par MM. Sautter et Lemonnier sur des machines Gramme.

ANGLES	SURF. des zones.	M. H = 234			AG. H = 350			CT. H = 420			CQ. H = 1220			DQ. H = 1190		
		1.	2.	3.	1	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
90	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
75	34	0,15	0,005	0,15	0,14	0,005	0,12	0,13	0,004	0,11	0,10	0,003	0,10	0,08	0,003	0,06
60	65	0,30	0,020	0,30	0,28	0,018	0,23	0,26	0,017	0,22	0,18	0,012	0,21	0,17	0,011	0,12
45	93	0,43	0,040	0,43	0,46	0,043	0,38	0,39	0,036	0,32	0,30	0,028	0,35	0,33	0,031	0,24
30	113	0,60	0,068	0,59	0,59	0,067	0,49	0,47	0,053	0,39	0,46	0,052	0,51	0,47	0,053	0,34
15	126	0,80	0,101	0,79	0,75	0,095	0,63	0,64	0,081	0,53	0,66	0,083	0,76	0,67	0,084	0,49
0	130	1,00	0,130	0,99	1,00	0,130	0,83	1,00	0,130	0,83	1,00	0,130	1,16	1,00	0,130	0,73
15	126	1,50	0,189	1,48	1,85	0,233	1,54	1,60	0,202	1,32	1,53	0,193	1,75	1,68	0,212	1,22
30	113	**2,12**	0,240	2,09	**2,75**	0,311	2,29	2,31	0,261	1,91	**1,93**	0,218	2,23	3,03	0,342	2,21
45	93	1,87	0,174	1,85	2,17	0,204	1,81	**2,64**	0,246	2,18	1,08	0,100	1,24	**3,25**	0,302	2,37
60	65	0,60	0,039	0,59	1,10	0,071	0,92	2,18	0,142	1,80	0,61	0,040	0,71	2,50	0,162	1,82
75	34	0,21	0,007	0,21	0,55	0,019	0,46	1,09	0,037	0,90	0,30	0,010	0,35	1,25	0,043	0,91
90	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
		$\frac{S}{H} = 1,013$			$\frac{S}{H} = 1,196$			$\frac{S}{H} = 1,209$ (*fig.* 3.)			$\frac{S}{H} = 0,869$ (*fig.* 4.)			$\frac{S}{H} = 1,373$		

PLANCHE I.

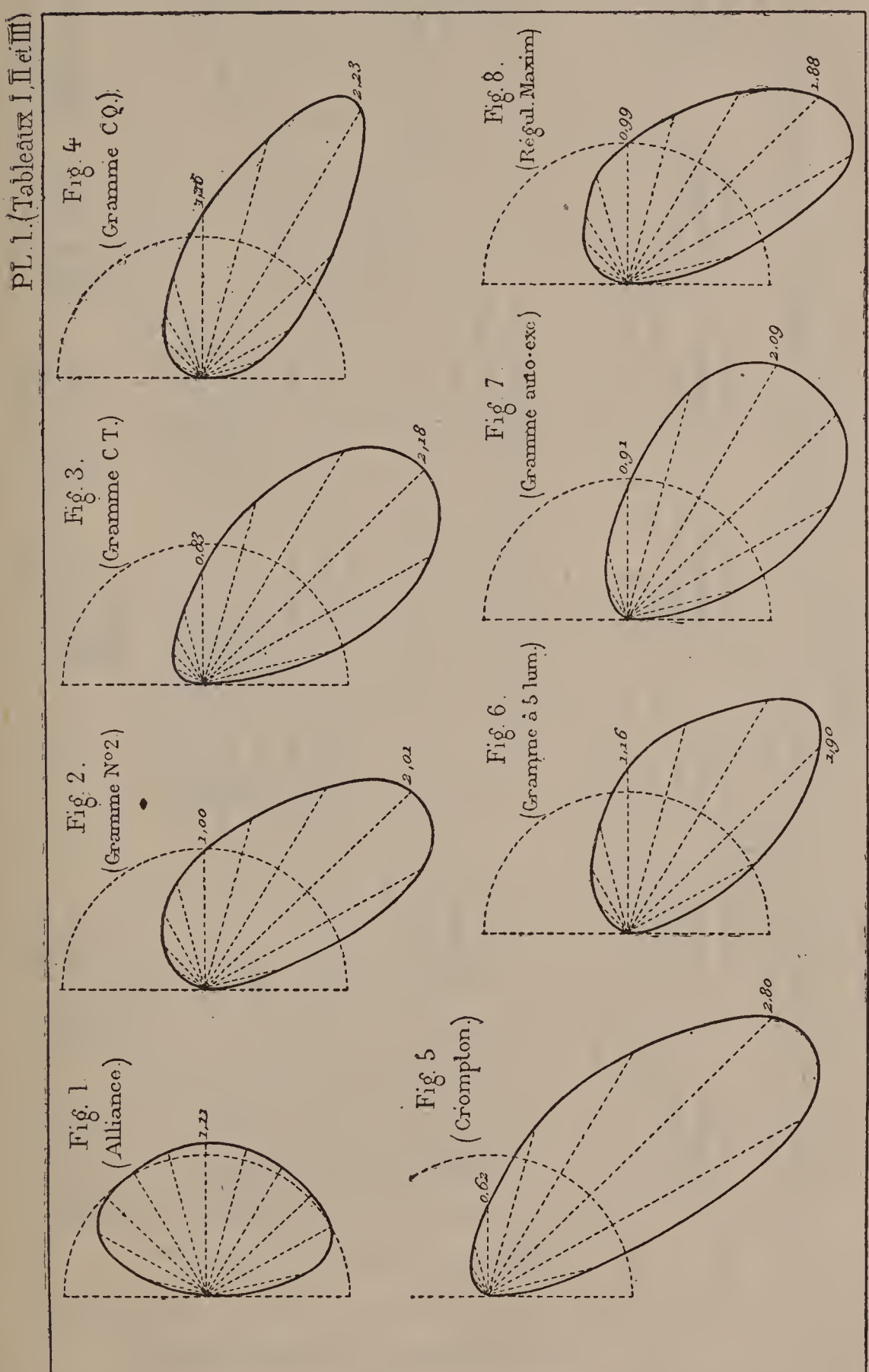
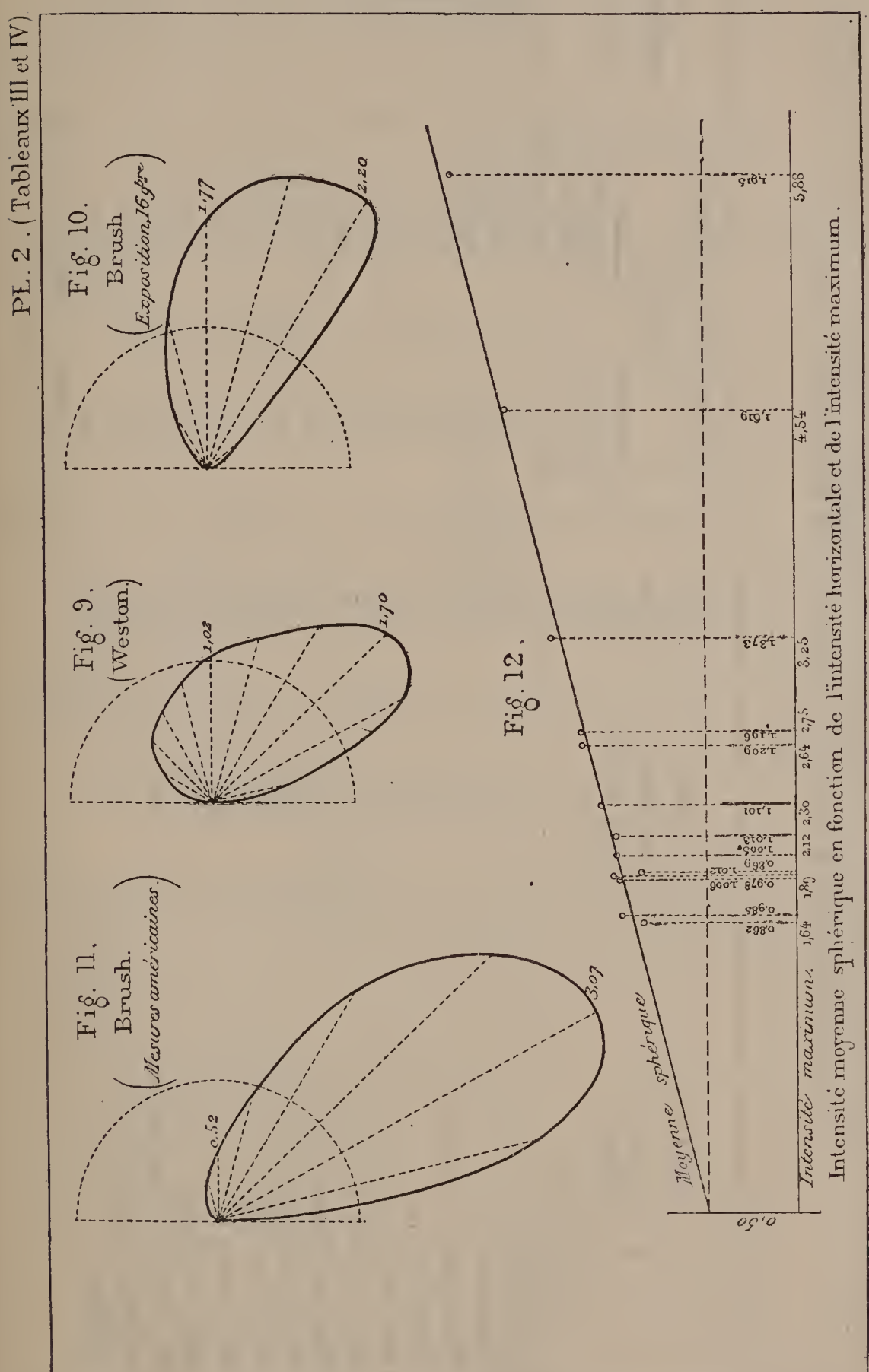

PL. I. (Tableaux I, II et III)
Fig. 1. (Alliance)
1,23
Fig. 2. (Gramme N°2)
1,00
2,01
Fig. 3. (Gramme C T.)
0,83
2,18
Fig. 4 (Gramme CQ.)
1,26
2,23
Fig. 5 (Crompton)
0,62
2,80
Fig. 6. (Gramme à 5 lum.)
1,16
2,90
Fig. 7 (Gramme auto-exc.)
0,91
2,09
Fig. 8. (Régul. Maxim)
0,99
1,88

Tableau III.

Expériences faites à l'Exposition d'électricité sur des lumières à arc voltaïque à courant continu.

ANGLES	SURF. des zones.	CROMPTON. 26 octobre. H = 50.			GRAMME à 5 LUM. 31 octobre. H = 112.			GRAM. AUTO-EXC. 2 novembre. H = 155.			MAXIM. RÉGULAT. 10 novembre. H = 246.			WESTON. 12 novembre. H = 92.			BRUSCH. 16 novembre. H = 63.			BRUSCH. mesures américaines.		
		1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
90°	4	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
75	34	//	//	//	//	//	//	//	//	//	0,10	0,003	0,10	0,15	0,005	0,15	//	//	//	//	//	//
60	65	0,08	0,005	0,05	0,09	0,006	0,10	0,07	0,005	0,06	0,20	0,013	0,20	0,35	0,023	0,36	//	//	//	0,10	0,007	0,05
45	93	0,16	0,015	0,10	0,19	0,018	0,22	0,14	0,013	0,13	0,43	0,040	0,43	0,60	0,056	0,61	0,11	0,010	0,20	0,17	0,016	0,09
30	113	0,32	0,036	0,20	0,43	0,049	0,50	0,30	0,034	0,27	0,55	0,062	0,55	0,70	0,079	0,71	0,27	0,031	0,48	0,29	0,033	0,15
15	126	0,68	0,086	0,42	0,68	0,086	0,78	0,55	0,069	0,50	0,80	0,101	0,80	0,85	0,107	0,86	0,63	0,079	1,12	0,58	0,073	0,30
0	130	1,00	0,130	0,62	1,00	0,130	1,16	1,00	0,130	0,91	1,00	0,130	0,99	1,00	0,130	1,02	1,00	0,130	1,77	1,00	0,130	0,52
15	126	2,00	0,252	1,23	1,34	0,169	1,55	1,85	0,233	1,68	1,25	0,158	1,24	1,18	0,149	1,20	1,22	0,154	2,16	1,76	0,222	0,92
30	113	3,26	0,368	2,01	1,61	0,182	1,87	**2,30**	0,260	2,09	1,60	0,181	1,59	1,45	0,164	1,47	**1,24**	0,140	2,20	3,65	0,412	1,91
45	93	**4,54**	0,422	2,80	**1,64**	0,153	1,90	2,18	0,203	1,98	**1,89**	0,176	1,88	**1,67**	0,155	1,70	0,21	0,020	0,37	5,18	0,482	2,70
60	65	4,06	0,264	2,50	0,91	0,059	1,06	1,95	0,127	1,77	1,80	0,117	1,79	1,54	0,100	1,56	//	//	//	**5,88**	0,382	3,07
75	34	1,20	0,041	0,74	0,30	0,010	0,35	0,80	0,027	0,73	0,75	0,025	0,75	0,50	0,017	0,51	//	//	//	4,65	0,158	2,43
90	4	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//	//
		$\frac{S}{H} = 1,619$ (*fig.* 5.)			$\frac{S}{H} = 0,862$ (*fig.* 6.)			$\frac{S}{H} = 1,101$ (*fig.* 7.)			$\frac{S}{H} = 1,006$ (*fig.* 8.)			$\frac{S}{H} = 0,985$ (*fig.* 9.)			$\frac{S}{H} = 0,564$ (*fig.* 10.)			$\frac{S}{H} = 1,915$ (*fig.* 11.)		

PLANCHE II.



Intensité moyenne sphérique en fonction de l'intensité horizontale et de l'intensité maximum.

TABLEAU IV.

Comparaison des valeurs de la moyenne sphérique obtenues par le calcul direct pour les lumières à arc voltaïque et à courant continu et par la formule empirique

$$S = \frac{1}{2} H + \frac{1}{4} M.$$

INDICATION des expériences.	INTENSITÉ horizontale, valeur absolue H.	INTENSITÉ maximum $\frac{M}{H}$.	INTENSITÉ MOYENNE SPHÉRIQUE calculée, $\frac{S}{H}$, directement.	par la formule empirique.	DIFFÉRENCE pour 100.
Exposition	112	1,64	0,862	0,910	+ 5,6
Exposition	92	1,67	0,985	0,918	— 6,8
MM. Sautter et Lemonnier	350	1,89	0,978	0,972	— 0,6
Exposition	246	1,89	1,006	0,972	— 3,4
Dépôt des Phares	1010	1,90	1,012	0,975	— 3,7
MM. Sautter et Lemonnier	1220	1,93	0,869	0,982	+ 13,0
Dépôt des Phares,	490	2,02	1,005	1,005	0,0
MM. Sautter et Lemonnier	234	2,12	1,013	1,030	+ 1,7
Exposition	155	2,30	1,101	1,075	— 2,4
MM. Sautter et Lemonnier	420	2,64	1,209	1,160	— 4,1
Dépôt des Phares	350	2,75	1,196	1,188	— 0,7
MM. Sautter et Lemonnier	1190	3,25	1,373	1,312	— 4,4
Exposition	50	4,54	1,619	1,635	+ 1,0
Amérique	»	5,88	1,915	1,970	+ 2,9
			(*fig.* 12.)		

Planche III.

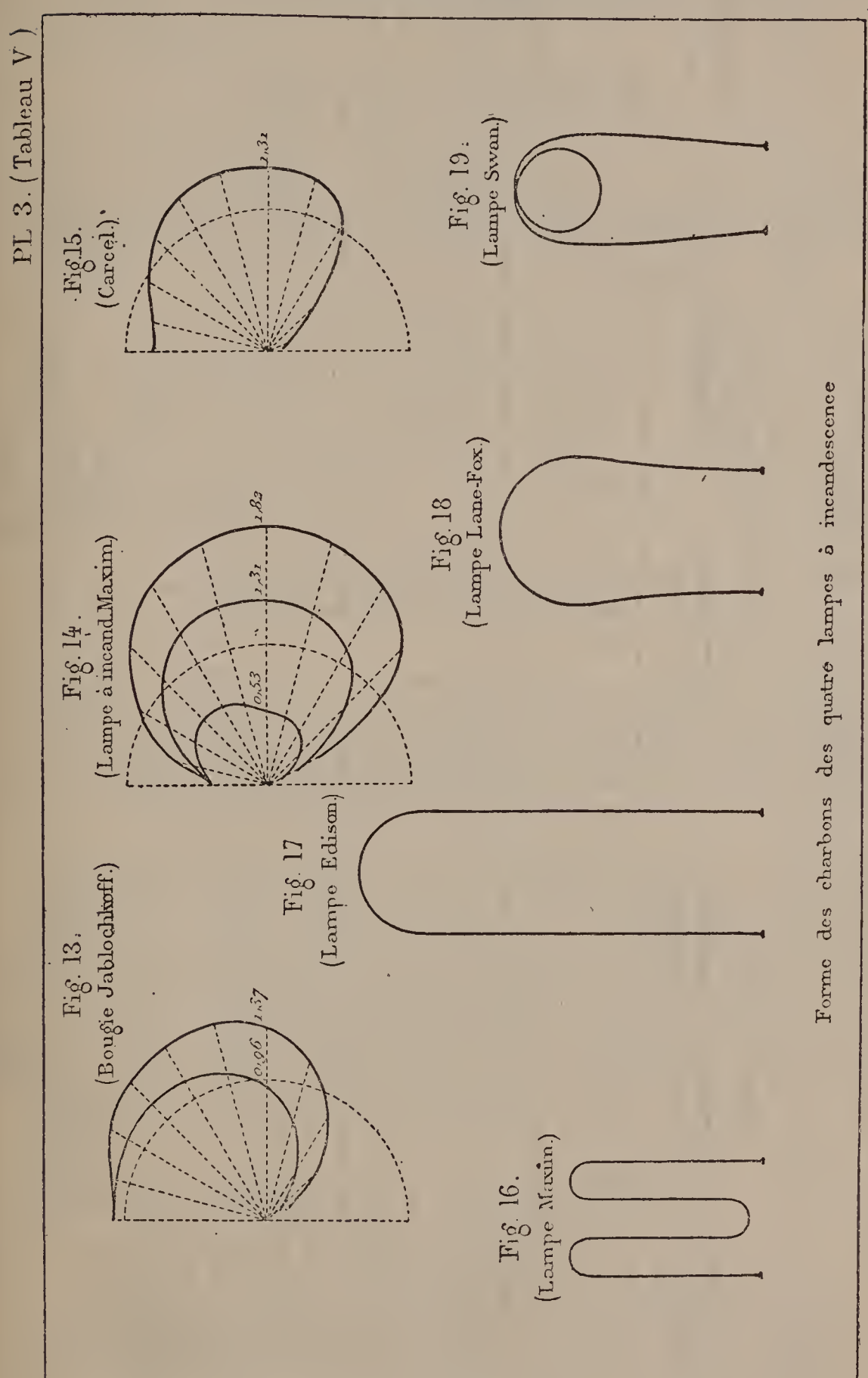

PL 3. (Tableau V)
Fig. 13.
(Bougie Jablochkoff.)
0,96
1,37
Fig. 14.
(Lampe à incand. Maxim.)
0,53
1,31
1,82
Fig. 15.
(Carcel.)
1,31
Fig. 16.
(Lampe Maxim.)
Fig. 17
(Lampe Edison.)
Fig. 18
(Lampe Lane-Fox.)
Fig. 19.
(Lampe Swan.)
Forme des charbons des quatre lampes à incandescence

Tableau V.

Expériences faites à l'Exposition d'électricité sur des lumières de bougies électriques et de lampes à incandescence.

Angles	Surfaces des zones.	Bougie Jablochkoff. De face H = 27,7. 1.	2.	3.	Bougie Jablochkoff. De champ, 19,5. 1.	2.	3.	Lampe à incandescence Maxim. De face. 1.	2.	3.	Lampe à incandescence Maxim. A 45°. 1.	2.	3.	Lampe à incandescence Maxim. De champ. 1.	2.	3.	Carcel-unité. H = 1,00. 1.	2.	3.
90°	0,004	0,80	0,003	1,10	0,80	0,003	1,10	0,21	0,001	0,38	0,21	0,001	0,38	0,21	0,001	0,38	0,60	0,002	0,79
75	0,034	0,83	0,028	1,14	0,80	0,027	1,10	0,37	0,013	0,67	0,30	0,010	0,55	0,26	0,009	0,47	0,65	0,022	0,85
60	0,065	0,93	0,060	1,28	0,84	0,055	1,15	0,58	0,038	1,06	0,46	0,030	0,84	0,31	0,020	0,57	0,73	0,047	0,96
45	0,093	1,00	0,093	1,37	0,86	0,080	1,18	0,75	0,070	1,37	0,58	0,054	1,06	0,34	0,032	0,62	0,85	0,079	1,12
30	0,113	1,04	0,118	1,43	0,85	0,096	1,17	0,89	0,101	1,62	0,68	0,077	1,24	0,35	0,040	0,64	0,95	0,107	1,25
15	0,126	1,05	0,132	1,44	0,79	0,100	1,08	0,97	0,122	1,77	0,71	0,089	1,30	0,33	0,042	0,60	0,99	0,125	1,30
0	0,130	1,00	0,130	1,37	0,70	0,091	0,96	1,00	0,130	1,82	0,72	0,094	1,31	0,29	0,038	0,53	1,00	0,130	1,31
15	0,126	0,85	0,107	1,17	0,52	0,066	0,71	0,97	0,122	1,77	0,68	0,086	1,24	0,28	0,035	0,51	0,96	0,121	1,26
30	0,113	0,62	0,070	0,85	0,30	0,040	0,41	0,89	0,101	1,62	0,62	0,070	1,13	0,24	0,027	0,44	0,79	0,089	1,04
45	0,093	0,34	0,032	0,47	0,12	0,011	0,16	0,75	0,070	1,37	0,45	0,042	0,82	0,20	0,019	0,36	0,34	0,032	0,45
60	0,065	0,10	0,007	0,14	0,05	0,003	0,07	0,30	0,020	0,55	0,18	0,012	0,33	0,10	0.007	0,18	0,09	0,006	0,12
75	0,034	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,02	0,001	0,03
90°	0,004	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
	1,000		0,780			0,572			0,788			0,565			0,270				
			$\frac{3}{4}$ 0,585			$\frac{1}{4}$ 0,143			$\frac{1}{4}$ 0,197			$\frac{1}{2}$ 0,283			$\frac{1}{4}$ 0,068				
			$\frac{S}{H} = 0,728$ (*fig.* 13.)						$\frac{S}{H} = 0,548$ (*fig.* 14.)									$\frac{S}{H} = 0,761.$ (*fig.* 15.)	

Tableau VI.

Détermination de l'intensité moyenne sphérique des lampes à incandescence par le calcul des surfaces visibles dans les différentes directions.

1° Calcul de la moyenne horizontale.

ANGLE avec la perpendiculaire au plan de face	LAMPE EDISON.		LAMPE LANE-FOX.		LAMPE MAXIM.	
	Projection de la surface visible.	Intensité lumineuse proportionn.	Projection de la surface visible.	Intensité lumineuse proportionn.	Projection de la surface visible.	Intensité lumineuse proportionn.
0						
0	37,2	1,00	25,8	1,00	56,5	1,00
15	44,4	1,19	25,7	1,00	57,1	1,01
30	48,7	1,31	25,2	0,98	54,0	0,96
45	49,5	1,33	24,4	0,95	47,2	0,84
60	47,1	1,27	23,6	0,91	37,3	0,66
75	41,7	1,12	22,7	0,88	24,6	0,44
90	31,5	0,85	11,1	0,43	5,2	0,09
Intensité moyenne pour tout l'horiz.		1,19		0,91		0,74

2° Calcul des coefficients de la moyenne sphérique dans le plan vertical perpendiculaire au plan de face.

ANGLE avec le plan horizont.	LAMPE EDISON.			LAMPE LANE-FOX.			LAMPE MAXIM.		
	Project. de la surface visible.	Intensité lumineuse proport.	Produit par les surfaces des zones.	Project. de la surface visible.	Intensité lumineuse proport.	Produit par les surfaces des zones.	Project. de la surface visible.	Intensité lumineuse proport.	Produit par les surfaces des zones.
0									
90	2,7	0,07	0,000 3	6,6	0,26	0,001 0	1,6	0,03	0,000 1
75	14,0	0,38	0,012 9	11,2	0,43	0,014 6	16,1	0,26	0,008 8
60	22,1	0,59	0,038 4	15,8	0,61	0,039 7	29,6	0,52	0,033 8
45	29,2	0,78	0,072 5	19,8	0,77	0,071 6	41,0	0,73	0,067 9
30	34,2	0,92	0,104 0	23,1	0,90	0,101 7	49,6	0,88	0,099 4
15	37,0	0 99	0,124 7	25,2	0,98	0,123 5	54,8	0,97	0,122 2
0	37,2	1,00	0,130 0	25,8	1,00	0,130 0	56,5	1,00	0,130 0
15	37,0	0,99	0,124 7	25,2	0,98	0,123 5	54,8	0,97	0,122 2
30	34,2	0,92	0,104 0	23,1	0,90	0,101 7	49,6	0,88	0,099 4
45	29,2	0,78	0,072 5	19,8	0,77	0,071 6	41,0	0,73	0,067 9
60	22,1	0,59	0,038 4	15,8	0,61	0,039 7	29,6	0,52	0,033 8
75	//	//	//	//	//	//	//	//	//
90	//	//	//	//	//	//	//	//	//
Coeff. de la moy. sphér.			0,822 4			0,818 6			0,785,5

Intensité moyenne sphérique :
1,19×0,822,4=0,98, 0,91×0,8186=0,74, 0,74×0,785,5=0,58.

Intensité moyenne sphérique par rapport à l'intensité horizontale à 45° :
0,98 : 1,33 = 0,74, 0,74 : 0,95 = 0,78, 0,58 : 0,84 = 0,69.

TABLEAUX VII A X.

RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES PHOTOMÉTRIQUES FAITES A L'EXPOSITION INTERNATIONALE D'ÉLECTRICITÉ.

Tableau VII.

Lumières à arc voltaïque à courants alternatifs.

INDICATION.	DATE.	HEURE.	INTENSITÉ horizontale par foyer H.	MOYENNE sphérique S = 0,9 H.	OBSERVATIONS. Le coefficient 0,9 résulte d'un calcul complet (Tableau I).
Machine de Méritens, 5 régulateurs Berjot.					
Total des 5 régulateurs. 1 avec résistance.	8 octobre.	"	130	117	$117 + 4 \times 154 = 733$
Total des 5 régulateurs. 4 sans résistance.	Id.	"	171	154	
Machine de Méritens, avec régulateur Serrin des phares	Id.	"	1034	931	
Machine Siemens, avec excitatrice, 12 foyers en 3 circuits	12 octobre.	$4^h 25$ à $5^h 45$	44	39	

TABLEAU VIII.

Lumières à arc voltaïque à courant continu.

INDICATION DES LUMIÈRES.	DATE.	HEURE.	INTENSITÉ par foyer. Horizontale. H.	INTENSITÉ par foyer. Maximum. M.	MOYENNE SPHÉR. S d'après la formule.	MOYENNE SPHÉR. S d'après le calcul	OBSERVATIONS.
		h m h m					
Brush, 16 foyers.....	6 oct.	//	37	76	38	//	$\frac{1}{2}37+\frac{1}{4}76=38$.
Siemens, 2 foyers.....	11 oct.	11 à 11 45	142	537	205	//	$\frac{1}{2}142+\frac{1}{4}537=205$.
Id. id. avec résistance.	Id.	11 45 //	117	//	//	//	//
Id. Machine D8, 5 foyers..	Id.	1 //	67	72	52	//	$\frac{1}{2}67+\frac{1}{4}72=52$.
Id. id. 1 foyer...	Id.	3 5 à 4 10	210	805	306	//	$\frac{1}{2}210+\frac{1}{4}805=306$.
Crompton, mach. Burgin, 3 foyers	26 oct.	11 40 à 1	50	227	82	81	$\frac{1}{2}50+\frac{1}{4}227=82$, $50\times1,619=81$
Gramme, à 5 lumières.....	31 oct.	2 30 à 3 50	112	184	102	97	$\frac{1}{2}112+\frac{1}{4}184=102$, $112\times0,862=97$.
Id. machine auto-excitatrice, 3 lumières...	2 nov.	3 à 4	155	357	167	171	$\frac{1}{2}155+\frac{1}{4}357=167$, $155\times1,101=171$.
Lampe Serrin, machine Jurgens, sans électro-aimant intérieur	4 nov.	4 50 à 5 17	224	567	254	//	$\frac{1}{2}224+\frac{1}{4}567=254$.
Id. id. avec électro-aimant	Id.	4 20 à 4 26	607	//	688	//	Moyenne sphér. dans le même rapport
Machine Gramme, Lemonnier, lampe à main avec résistance	5 nov.	5 25 à 5 50	531	1100	540	//	$\frac{1}{2}531+\frac{1}{4}1100=540$.
Id. sans résistance.....	Id.	6 à 6 16	952	1960	966	//	$\frac{1}{2}952+\frac{1}{4}1960=966$.
Id. lampe inclinée pour projection.....	Id.	6 34 à 6 45	2190	//	//	//	//
Machine régulateur Maxim, avec résistance.....	10 nov.	3 24 à 4 5	246	465	239	247	$\frac{1}{2}246+\frac{1}{4}465=239$, $246\times1,006=247$
Id. sans résistance.....	Id.	4 7 //	387	//	377	389	Moyenne sphér. dans le même rapport.
Machine et régulateur Weston..	12 nov.	3 23 à 4 13	92	154	85	91	$\frac{1}{2}92+\frac{1}{4}154=85$, $92\times0,985=91$.
Brush, 38 ou 40 foyers.....	16 nov.	9 à 10 30 du soir.	69	85	//	39	$69\times0,564=39$.

Pour les coefficients 1,619, 0,862, 1,101, 1,006, 0,985 et 0,564, *voir* le Tableau III.

Tableau IX.

Bougies électriques.

INDICATION DES BOUGIES.	DATE.	HEURE.	INTENSITÉ horizontale par Bougie. de face.	de champ.	MOYENNE sphérique.	OBSERVATIONS.
Bougies Jamin, 36 foyers...	22 oct.	h m h m 4 35 à 5 10	27,0	"	"	Les bougies fonctionnent mal.— Résultat douteux.
32 foyers...	25 oct.	2 5 à 3 31	21,4	"	"	
60 foyers...	»	2 45 à 3 "	12,9	"	9,4	Les bougies ne fonctionnent pas très bien. 12,9 × 0,728 = 9,4 (pour le coefficient 0,728, *voir* le Tableau IV.)
48 foyers...	»	3 25 à 3 50	23,9	"	17,4	23,9 × 0,728 = 17,4.
32 foyers...	»	3 55 à 4 3	22,6	"	"	
Moyenne avec 32 foyers.....	»	»	22,0	"	16,0	22,0 × 0,728 = 16,0.
Bougies Lebrun, 7 foyers.....	27 oct.	3 45	37,6	"	27,4	37,6 × 0,728 = 27,4.
Bougies Jablochkoff, et machine Gramme, sans résistance.	8 nov.	3 25 à 4 24	27,7	19,5	20,2	27,7 × 0,728 = 20,2.
	»	4 30 à 4 40	22,6	"	16,5	22,6 × 0,728 = 16,5.
Id., avec résistance.	»	4 40 à 4 50	14,1	"	10,3	14,1 × 0,728 = 10,3.
Bougies Jablochkoff, avec machine de Méritens.....	19 nov.	»	32,5	"	23,7	32,5 × 0,728 = 23,7.

TABLEAU X.

Lampes à incandescence.

INDICATION.		DATE.	HEURE.	INTENSITÉ HORIZONTALE de face.	INTENSITÉ HORIZONTALE à 45°.	INTENSITÉ HORIZONTALE de champ.	MOYENNE sphérique.	OBSERVATIONS.
Lampe Maxim, machine Weston.	100 lumières.	11 nov.	h m h m 2 45 à 3 12	2,48	1,78	0,80	1,44	2,48 × 0,58
	50 lumières.	id	3 23 à 3 48	4,82	3,88	1,40	2,80	4,82 × 0,58
	25 lumières.	id	4 à 4 15	6,50	4,44	1,72	3,77	6,50 × 0,58
Lampe Edison...		18 nov.	9 2 à 9 25 du soir	1,60	"	"	1,57	1,60 × 0 98
Lampe Lane-fox..		id	10 9 à 10 15	2,22	"	"	1,64	2,22 × 0,74
Lampe Swan.....		id	10 34 à 10 45	2,96	"	"	2,19	2,96 × 0,74

Pour les coefficients 0,58, 0,98, 0,74, *voir* le Tableau VI.

SUR LE MODE DE RÉPARTITION DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE DE LA LAMPE EDISON DANS LE PLAN HORIZONTAL.

NOTE DE M. HAGENBACH.

Dans les expériences qu'a faites la Sous-Commission du jury de l'Exposition internationale d'électricité, chargée de l'étude des lampes à incandescence, on a placé le plan du fil de charbon sous un angle de 45° par rapport à l'axe du photomètre. Pour rendre comparables les résultats obtenus avec les différents systèmes, M. le Président de la Commission m'a exprimé le désir de connaître le rapport de l'intensité horizontale moyenne à l'intensité mesurée à 45°. J'ai entrepris de déterminer ce rapport pour la lampe Edison.

Pour les corps incandescents, non transparents, l'émission dans une direction donnée est proportionnelle à la projection du corps sur un plan perpendiculaire à la direction des rayons lumineux. Pour simplifier la question, nous ne considérerons que les changements résultant de la rotation de la lampe autour d'un axe vertical.

Nous traiterons d'abord la question au point de vue théorique.

Le fil de charbon a, dans les lampes Edison, la forme d'un fer à cheval. Il faut donc distinguer entre la partie horizontale du fil et les tiges verticales. La première se raccourcit en passant de la position transversale à la position longitudinale. Si nous appelons l la longueur véritable, ainsi que la projection en position transversale, nous avons, pour la projection en position longitudinale : zéro, en position de 45° : $\frac{l}{\sqrt{2}}$, et en moyenne : $\frac{2l}{\pi}$. Le rapport de l'intensité moyenne à l'intensité pour 45° sera donc : $\frac{2}{\pi}^{\frac{3}{2}}$.

Pour les deux tiges verticales la rotation ne change pas la longueur, mais seulement la largeur de la projection, à la

condition que la coupe horizontale du fil ne soit pas un cercle. Supposons que cette coupe soit un rectangle, qui a la dimension a dans le plan du fer à cheval et la dimension b dans la direction perpendiculaire à ce plan. L'intensité de l'émission lumineuse sera pour la position transversale, où le plan au fil est perpendiculaire à l'axe du photomètre, proportionnelle à a pour la position longitudinale, proportionnelle à b pour la position de 45°, proportionnelle à $\frac{a+b}{\sqrt{2}}$, et en moyenne proportionnelle à $\frac{2(a+b)}{\pi}$; le rapport de l'intensité moyenne à l'intensité pour 45° sera donc, comme dans le cas précédent, $\frac{2}{\pi}^{\frac{3}{2}}$ ou 0,9003.

La valeur par laquelle il faut multiplier l'intensité sous l'angle de 45° pour obtenir l'intensité horizontale moyenne, et que nous appellerons *coefficient de réduction*, est donc la même aussi bien pour la partie horizontale que pour la partie verticale. Approximativement on peut donc admettre 0,9 comme coefficient pour tout le fil, à la condition que la section soit rectangulaire. Si ce n'est pas le cas et que les angles soient arrondis, le coefficient doit être plus grand et tendre d'autant plus vers l'unité que la section se rapproche de la forme circulaire.

Passons à la description des expériences.

L'intensité lumineuse a été déterminée à l'aide d'un photomètre de Bunsen tout à fait semblable à celui qui avait servi aux expériences de la Sous-Commission. Comme il ne s'agissait que de l'intensité relative, j'ai comparé deux lampes Edison du même modèle en faisant, pour l'une d'elles, varier l'angle du plan du fil avec l'axe du photomètre et en maintenant avec fixité le plan de l'autre dans la position transversale. Les deux lampes étant actionnées par le même courant, les changements d'intensité n'avaient pas d'influence sur le résultat. J'ai toujours pris la moyenne de plusieurs observations, faites soit par moi

seul, soit alternativement par moi et mon préparateur. En totalité, j'ai examiné 8 lampes, 4 du grand modèle et 4 du petit modèle. Pour chaque lampe j'ai déterminé l'intensité pour trois positions, savoir : les positions transversale, longitudinale et de 45°. Si l'on prend la position longitudinale exacte, la tige verticale antérieure couvre la tige verticale postérieure, et il en résulte, dans cette direction, une réduction très sensible de lumière, qui se manifeste comme une ombre sur un écran. Dans mes mesures j'ai eu soin d'éviter cette position exceptionnelle; sa région est tellement étroite qu'on peut la négliger pour la détermination de la moyenne.

Pour obtenir l'intensité moyenne, j'ai divisé par 4 la somme de l'intensité transversale, de l'intensité longitudinale et de deux fois l'intensité à 45°. Cette manière d'opérer est justifiée par le fait, que la lampe n° 3 m'a fourni le même nombre 1,21, aussi bien en faisant le calcul de cette manière qu'en prenant la moyenne des intensités pour seize directions distantes les unes des autres de 22°,30.

Dans le Tableau suivant, où je donne le résultat de mes observations, l'intensité pour la position transversale est prise comme unité. Les lettres *g* ou *p* signifient que la lampe était du grand ou du petit modèle.

Lampe.	Modèle.	Position longitudinale	Position de 45°.	Intensité moyenne.	Coefficient de réduction.
Nos 1.....	*p*	1,27	1,28	1,21	0,95
2.....	*p*	1,08	1,24	1,14	0,92
3.....	*g*	1,30	1,27	1,21	0,95
4.....	*g*	1,40	1,29	1,245	0,97
5.....	*g*	1,34	1,30	1,235	0,95
6.....	*g*	1,38	1,35	1,27	0,94
7.....	*p*	1,33	1,38	1,27	0,92
8.....	*p*	1,30	1,23	1,19	0,97
Moyenne.....		1,30	1,29	1,22	0,95

Puisque les chiffres de la première colonne se trouvent être supérieurs à l'unité, il en résulte que la quantité de

lumière émise par la lampe Edison, la seule avec laquelle j'aie opéré, dans la direction du plan du fil, a été, pour tous les échantillons essayés, supérieure à celle émise dans la direction perpendiculaire à ce plan; le rapport des deux intensités a varié de 1,08 à 1,40 et a été en moyenne égal à 1,3; on peut en conclure que la coupe du fil a une forme allongée dans la direction perpendiculaire au plan du fer à cheval. La dernière colonne donne, pour le coefficient de réduction, des chiffres qui varient de 0,92 à 0,97, en moyenne 0,95. La différence entre ces valeurs trouvées empiriquement et le chiffre théorique 0,9 s'explique tout naturellement par la supposition que les angles de la section rectangulaire ne sont pas absolument à arêtes vives, mais arrondis dans une certaine mesure.

D'après les chiffres qui précèdent, le rapport entre l'intensité moyenne et celle qui a pu être observée à 45° est exprimé par 1,22 : 1,29 = 0,945.

II. — ESSAIS DES DIVERS MODES D'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE.

L'essai simultané des machines qui déterminent les courants électriques et des lampes qui utilisent ces courants forme la partie la plus importante du travail de la Commission. Le nombre de ces essais a paru assez grand pour qu'une classification soit nécessaire, et l'on examinera successivement dans ce Rapport :

1° Les machines à courants continus avec les divers systèmes de régulateurs qu'elles desservent;

2° Les machines à courants alternatifs alimentant également des régulateurs;

3° L'éclairage par les bougies, qui exige toujours l'emploi de courants alternatifs;

4° L'éclairage par incandescence, qui peut se faire par les deux espèces de courants, mais pour lequel les courants continus étaient seuls utilisés à l'Exposition.

Nous avons, d'une manière générale, fait connaître les méthodes d'observation qui ont été employées; mais, en ce qui concerne les indications abrégées de quelques titres de nos Tableaux, il est nécessaire de bien préciser leur signification.

Ce que nous appellerons *cheval électrique* et, en particulier, *cheval d'arc* représente un travail de 75^{kgm} par seconde, calculé, comme il est dit plus haut, d'après les intensités, les résistances et les forces électromotrices.

Nous avons désigné par *rendement mécanique total* le rapport entre le travail électrique total et le travail moteur effectif, déduction faite de celui qui est employé pour la transmission mécanique; par *rendement mécanique des arcs*, le rapport entre le travail réellement mesuré dans les arcs et ce même travail moteur effectif. Enfin, nous avons réservé le titre de *rendement électrique des arcs* à la comparaison que nous avons faite, pour toutes les expériences, entre le travail électrique des arcs et le travail électrique total.

Quant aux évaluations relatives à la production lumineuse, correspondant à la dépense d'un cheval mécanique, d'un cheval de travail électrique total, ou d'un cheval électrique, dépensé dans les arcs, il doit être bien entendu que nous ne faisons finalement entrer dans le calcul que l'intensité photométrique désignée sous la dénomination de *moyenne sphérique;* c'est, en effet, la seule qui représente le phénomène lumineux dans son ensemble, et qui, à ce titre, puisse être comparée d'une manière rationnelle aux divers éléments qui produisent cette intensité. Il convient, toutefois, de faire remarquer que, en prenant pour bases de leurs évaluations les besoins de l'éclairage public, les constructeurs ont été tout naturellement conduits à des estimations beaucoup plus grandes de la puissance de leurs appareils.

MACHINES ET LAMPES A ARCS VOLTAIQUES, A COURANTS CONTINUS.

Les lampes à courants continus et à arcs voltaïques sont celles qui ont donné lieu au plus grand nombre de déterminations; mais, malgré le désir que nous avions de les soumettre toutes, autant que possible, au même mode d'expérimentation, nous avons été conduit, sous le rapport de la détermination du travail mécanique, à nous servir de plusieurs installations différentes que les exposants ont pu mettre à notre disposition.

C'est ainsi que, sur les treize expériences faites sur cette catégorie de lampes, cinq seulement ont utilisé la plate-forme, établie spécialement pour nos essais devant la machine à vapeur de MM. Olry et Grandemange; les lampes Crompton et Brush ont toutefois donné lieu à des mesures dynamométriques tout à fait analogues, par l'observation du travail indiqué dans les cylindres des machines à vapeur qui les actionnaient; mais, dans les quatre expériences Siemens, le travail a été directement mesuré au moyen du dynamomètre de M. von Hefner-Alteneck, ce qui rend évidemment la concordance entre les résultats moins satisfaisante.

Quant aux mesures électriques et photométriques, elles ont pu au contraire être déduites, dans tous les cas, de l'observation des mêmes instruments, dont le fonctionnement toutefois n'est devenu parfaitement complet qu'après les premiers essais.

L'ordre dans lequel nous examinerons les différents résultats n'est pas arbitraire; nous avons pris pour base le nombre des foyers alimentés et il en est résulté, tout naturellement, que les machines à grandes résistances et à faible intensité de courant sont celles qui viendront en dernier lieu. Pour celles-là, les résistances supplémentaires que les appareils d'observation nous imposaient de

placer dans le courant ont été sans aucune influence appréciable; il n'en est pas de même pour les machines à grandes intensités et à faibles résistances, comme les types de Gramme, de Jurgensen et de Siemens. Nous accompagnerons chacun des Tableaux calculés de quelques observations.

1. Machine Gramme et lampe de phare réglée à la main.

On a employé dans cet essai une machine Gramme type D, de la construction de MM. Sautter et Lemonnier, conduite à l'aide de la transmission spéciale, établie, pour nos expériences, à l'Exposition d'électricité.

La machine motrice tournait à raison de 95 tours par minute, et la machine génératrice du courant à raison de 475; mais la mesure du travail moteur a été d'une appréciation très difficile.

Les diagrammes fournis par l'indicateur étant très inégaux, nous avons, à diverses reprises, laissé fonctionner le crayon traceur pendant une minute entière et les traits successifs, au lieu de se superposer, ont chaque fois compris, dans le cours de cette minute, certaines aires au moins triples les unes des autres.

La lampe employée par M. Lemonnier se réglait à la main, et un agent habitué à ce service veillait constamment au rapprochement ou à l'éloignement des charbons, de manière à produire, autant que possible, une lumière uniforme. C'est à cette manœuvre délicate, mais toujours employée dans les applications militaires, pour la projection des lumières de grande intensité, que nous attribuons l'irrégularité du travail dépensé.

Nous trouvons même dans les notes prises au cours des expériences que le courant électrique variait constamment en raison de la distance plus ou moins grande des charbons et en concordance avec elle. Cependant M. Lemonnier croit pouvoir attribuer ces intermittences à la

machine motrice elle-même, dont les révolutions successives se feraient plus ou moins rapidement. Tout ce que nous pouvons certifier à cet égard, c'est que cette machine fonctionnait dans de telles conditions, que le nombre des tours par minute, relevé un très grand nombre de fois, ne s'est jamais éloigné de plus d'une unité de la vitesse moyenne de 95 tours, et qu'il nous paraîtrait difficile d'obtenir sous ce rapport une plus grande exactitude.

Les mêmes discordances se sont d'ailleurs rencontrées dans les trois périodes de l'expérience, savoir : 1° avec interposition d'une résistance de $0^{ohm},34$, presque égale à celle de la machine; 2° après suppression de cette résistance; 3° avec lampe placée sous l'inclinaison convenable pour certaines projections. Entre les deux premières on n'a remarqué aucune différence d'allure quant au travail dépensé, qui a augmenté d'une manière notable lors de l'emploi de la lampe inclinée.

Pour les observations photométriques, il a été nécessaire de placer la lampe hors de la chambre noire, disposée pour les comparaisons et qui était de longueur insuffisante : il aurait fallu que cette longueur fût portée à 50^{m} au lieu de 25^{m}; mais on s'est mis complètement à l'abri de cette difficulté en opérant, en dehors de la chambre, à nuit close, et avant l'allumage des lampes disséminées dans le palais de l'Exposition.

Dans les deux premiers essais, les observations ont été faites dans la direction horizontale et à 50° et 60° au-dessus et au-dessous, et c'est ainsi qu'on a pu déterminer l'intensité moyenne.

Pour la lampe inclinée, au contraire, on n'avait à déterminer que l'intensité maximum. Dans cette situation la lampe peut fournir une intensité de plus de 2000 carcels, quoique, dans les conditions ordinaires, l'intensité moyenne sphérique doive être estimée à 1000 carcels environ.

C'est ce qui résulte, en effet, de l'expérience la plus

favorable dans laquelle la résistance du circuit a été réduite à $0^{ohm},10$, et que nous transcrirons seule dans le Tableau général de comparaison.

L'intensité sphérique moyenne s'est alors élevée à 966 carcels, au lieu de 540, et le nombre des carcels par cheval d'arc à 128,8 au lieu de 87,8.

2. Machine Jurgensen, alimentant un régulateur Serrin.

M. le professeur Jurgensen, de Copenhague, avait envoyé à l'Exposition une machine pour laquelle il a tenu à associer à son nom celui de M. le professeur Lorenz, et qui était munie d'un double électro-aimant, l'un à l'extérieur et l'autre à l'intérieur de la bobine; plusieurs de nos collègues du jury nous avaient exprimé le désir que cette machine pût être soumise à des expériences variées, dirigées de manière à faire ressortir le mérite de ce double effet.

M. Jurgensen s'y est prêté avec une grande bienveillance et il a pris la peine de venir lui-même présider à cette opération, qui a été malheureusement contrariée par divers incidents.

En ce qui concerne la machine complète, on a dû employer son courant à faire fonctionner une lampe Serrin pour phare. Notre photomètre n'ayant, à ce moment, qu'une portée de 25^{m}, il fallait, pour rendre la puissance lumineuse mesurable, introduire dans le circuit une résistance presque double de celle de la machine dynamo-électrique elle-même, ce qui a nécessairement amoindri, dans une grande proportion, le résultat photométrique obtenu.

Dans le deuxième essai, fait avec la seule armature extérieure, la machine a chauffé avant que l'ensemble des données de l'expérience ait pu être définitivement recueilli, et les enduits d'isolement ont pris feu.

Nous devons encore ajouter que la présence d'une clavette saillante sur l'arbre de la bobine n'a pas permis d'y

appliquer un compteur, et que nos évaluations sur le nombre des tours de cet arbre ont dû être déduites exclusivement de l'observation du nombre des tours de la machine motrice, bien qu'il se soit produit, à plusieurs reprises, des glissements manifestes de la courroie. La machine motrice a fait très régulièrement 96 tours par minute dans les deux essais, ce qui, eu égard aux diamètres des poulies, aurait dû correspondre très exactement au nombre de 800 tours pour l'arbre de la machine dynamo-électrique.

Le travail moteur, qui s'était élevé à $21^{chx},68$ pour la machine complète, et qui s'est abaissé à 12,10 après suppression de l'armature intérieure, a été mesuré par 16 diagrammes concordants. Quatre ont suffi pour déterminer le travail à vide, mais l'accident survenu à la machine n'a pas permis de mesurer le travail dépensé pour la faire tourner à circuit ouvert.

La seconde expérience ne doit en tous cas être considérée dans ses résultats que comme approximative.

Dans la première et d'après les valeurs comparatives des résistances, il est permis d'admettre que l'intensité lumineuse aurait pu, en se produisant sous l'influence d'un courant triple, développer un nombre de carcels deux ou trois fois plus grand.

Dans la seconde, qui n'a pas été inscrite au Tableau général, après suppression de l'armature intérieure, l'intensité photométrique moyenne s'est abaissée à 254 carcels au lieu de 688, et le nombre de carcels par cheval d'arc à 70 au lieu de 98,7.

3. Machine Maxim, alimentant une lampe Maxim.

Le travail moteur a été mesuré d'une manière parfaitement satisfaisante, au moyen des ressources de notre installation générale, par vingt-six diagrammes dans le premier essai, mais par un moins grand nombre dans le se-

cond. Le travail en circuit ouvert a été mesuré de la même façon.

La plus grande partie de l'expérience a été faite avec interposition dans le circuit d'une résistance de $0^{ohm},250$, qui a affecté la valeur du rendement dans une proportion notable.

Au point de vue photométrique, la lampe Maxim a été l'une de celles pour lesquelles les déterminations ont été les plus nombreuses, puisque l'intensité a été mesurée dans la direction horizontale, puis à 45° au-dessus et au-dessous de l'horizon, puis encore à 60°.

La moyenne sphérique, qui était de 239 carcels avec la résistance supplémentaire, s'est élevée à 377, après la suppression de cette résistance. Ce rapprochement permettra d'évaluer l'influence de cette condition dans plusieurs de nos expériences ; il en est résulté que le nombre des carcels par cheval d'arc s'est élevé de 103,5 à 163, quoique le rendement mécanique total ait été un peu moins satisfaisant.

4. Machine Siemens alimentant un foyer Siemens.

La machine D. 8,250, qui a été employée dans cette expérience, est caractérisée par l'emploi, pour la bobine, d'un fil de 250 centièmes de millimètre de diamètre. Ce mode de notation en centièmes de millimètre s'applique, d'ailleurs, à toutes les autres machines des mêmes constructeurs. Le fil des électro-aimants avait pour diamètre $5^{mm},5$.

Le travail, comme dans toutes les autres expériences faites sur les machines Siemens, a été mesuré au moyen du dynamomètre Hefner-Alteneck, en prenant pour diamètre réel celui de la poulie, $0^{m},20$, augmenté de l'épaisseur de la courroie, soit $0^{m},205$.

Les mesures électriques n'ont donné lieu à aucune circonstance particulière, et l'intensité lumineuse a été déterminée seulement pour la direction horizontale et l'inclinaison de 30°.

5. Machine Siemens, alimentant deux foyers Siemens.

La machine D. 7, 200, qui a servi à l'alimentation de deux foyers Siemens, était construite avec du fil de 2^{mm} de diamètre pour la bobine et du fil de $3^{mm},5$ pour les électro-aimants.

Le travail mécanique a été mesuré directement par le dynamomètre.

Les données électriques correspondent à trois séries distinctes dans lesquelles le travail moteur est resté le même : 1° dans les conditions normales; 2° avec lumière inclinée; 3° avec une résistance supplémentaire de $0^{ohm},4$.

Les intensités photométriques ont été observées dans ces trois conditions différentes, mais l'intensité lumineuse, qui s'élevait à 205 carcels, de moyenne sphérique, s'est trouvé réduite, dans le troisième cas, à 169 carcels, par suite de l'interposition de la résistance.

Les données finales de cette seconde expérience, qui ne figure pas au Tableau général, sont les suivantes :

Rendement électrique des arcs.....	0,62
Carcels par cheval mécanique.....	63,6
» » électrique	62,1
» » d'arc.....	105,6
» par ampère.....	6,5

6. Machine Burgin, alimentant trois lampes Crompton.

Les déterminations relatives à ces appareils ont dû être faites sur l'installation même de M. Crompton, dont la machine à vapeur, munie d'un très grand volant, pouvait directement fournir, au moyen d'une seule transmission par courroie, la vitesse convenable sur l'arbre de la machine dynamo-électrique.

Le travail moteur a été mesuré sur des diagrammes, au nombre de 23, qui avaient été relevés sur les deux cylindres, la machine étant du système Compound; on a

affecté le résultat du calcul d'un coefficient 0,85 pour tenir compte du rendement de la machine motrice elle-même; le travail à vide a été estimé de la même façon.

La résistance électrique du circuit s'est trouvée augmentée par suite de l'éloignement de la machine par rapport à la chambre photométrique.

Les observations lumineuses ont été assez nombreuses et assez variées pour pouvoir effectuer le calcul complet de l'intensité moyenne sphérique.

7. Machine Gramme, alimentant trois lampes Gramme.

La machine Gramme auto-excitatrice pour trois lumières a été essayée, sous la direction même de M. Gramme, dans les conditions pour lesquelles elle avait été construite, et nous n'avons à signaler à son égard aucune particularité, si ce n'est en ce qui concerne les trois lampes, dans lesquelles les charbons, tous deux de 14^{mm} de diamètre, avaient été choisis, l'un, à la partie supérieure, dans la fabrication Siemens; l'autre, à la partie inférieure, dans la fabrication Sautter et Lemonnier.

Le travail de l'excitatrice était très peu considérable; il n'a pas été mesuré pendant l'expérience, mais on jugera de son peu d'importance quand on saura que la résistance de l'excitatrice est de 1^{ohm} et l'intensité du courant de 19 ampères, ce qui correspond a un travail de $36^{kgm},82$ par seconde.

Après l'expérience principale, dans laquelle la machine génératrice faisait 1695 tours par minute, on a réduit cette vitesse à 1600 tours, et l'on y a trouvé un grand avantage.

Le rendement est si inférieur à celui des autres machines, qu'on ne pouvait attribuer cette circonstance qu'à un vice de construction exceptionnel dans la machine à lumière, permettant une dérivation qui n'a pas été constatée. Nous avons dû, pour en avoir l'explication, nous adresser à M. Gramme, qui nous a fait connaître que, au

retour de la machine à l'atelier, on y a trouvé un contact qui fermait une partie du courant sur les électro-aimants.

Cependant l'expérience reste encore complète, en ce qui concerne les données électriques, qui figureront utilement dans notre Tableau général.

Voici, d'ailleurs, quelques chiffres qui établissent les principales différences entre les deux séries de déterminations :

	Première série.	Deuxième série.
Travail moteur effectif.....	8,10	6,25
Intensité photométrique.....	501	558
Rendement mécanique total.....	0,62	0,70
» » des arcs.....	0,51	0,59
» électrique des arcs.....	0,83	0,84
Carcels par cheval mécanique.....	61,8	89,3
» » électrique.....	100,4	127,4
» » d'arc.....	121,6	186,0
» par ampère.....	8,79	10,70

8. Machine Gramme, alimentant cinq lampes.

Les cinq lampes ont été actionnées par une machine Gramme de la construction de MM. Sautter et Lemonnier, F. n° 200. Le charbon supérieur de la lampe était, comme dans l'expérience précédente, de la fabrication Siemens.

L'expérience n'a présenté aucune circonstance qui doive être spécialement mentionnée, si ce n'est en ce qui concerne les déterminations photométriques, faites dans la direction horizontale et au-dessus et au-dessous de l'horizon, sous les inclinaisons de 45° et de 60°.

9. Machine Siemens, alimentant cinq lampes Siemens.

La machine du type Siemens D. 8, 120, comportait des fils de $1^{mm},2$ seulement de diamètre pour la bobine et $2^{mm},5$ de diamètre pour les électro-aimants. Le travail mécanique a été mesuré directement; les données électriques résultent d'une expérience prolongée; quatre des lampes

ont été employées simultanément aux mesures photométriques, même dans le cas où ces lampes ont été inclinées à 30° sur la verticale.

10. Machine Weston, alimentant dix lampes Weston.

Cette expérience s'est fait remarquer entre toutes par son extrême régularité dans toutes les observations; on peut dire que si, sous ce rapport, elle n'a rien laissé à désirer, il convient d'en attribuer quelque peu le mérite aux soins avec lesquels toutes les dispositions préparatoires avaient été prises par les agents de M. Maxim.

Au point de vue du travail mécanique, on a pu d'ailleurs s'assurer plusieurs fois que les tracés des diagrammes se superposaient exactement, mais il s'est présenté une sorte d'anomalie pour le fonctionnement à circuit ouvert qui s'est trouvé inférieur à celui de la transmission seule, ce qui s'expliquerait cependant par la position dissymétrique de la seule courroie qui fonctionnait alors et qui pouvait déterminer une notable augmentation dans le frottement des tourillons.

Les charbons supérieurs avaient un diamètre de $0^m,010$, les charbons inférieurs $0^m,009$ seulement, et ils se maintenaient en bonne forme d'une manière fort remarquable; l'arc était d'ailleurs très petit; sa longueur ne dépassait pas 1^{mm}.

Les mesures électriques ont été aussi complètes que possible; il en a été de même pour les déterminations photométriques suivant l'horizontale, ainsi qu'à 45° et 60° dans les deux sens.

11. Machine Brush, alimentant seize lampes Brush.

Les expériences sur les lampes Brush ont pu être entreprises avant toute autre, grâce à l'obligeance de M. Stewart et à la parfaite installation qui leur avait été faite à l'Exposition.

Toutes les machines à lumière, placées sur un même rang et portées sur des plates-formes mobiles, étaient commandées par un arbre parallèle, actionné lui-même, dans ses diverses parties, par six machines à vapeur, demi-fixes, système Robey, d'un excellent fonctionnement. La grande longueur des courroies permettait d'éviter les tensions trop grandes, et la mobilité des plates-formes, facilement obtenue à l'aide de longues vis horizontales de réglage, permettait d'ailleurs de modérer ces tensions avec une grande précision.

C'est à l'aide de cette installation très remarquable que les diverses expériences ont été faites, une des lampes seulement étant chaque fois placée, à l'autre extrémité du Palais de l'Exposition, dans la chambre photométrique.

La première expérience, le 6 octobre, n'a peut-être pas été assez complète sous le rapport électrique, les instruments du laboratoire n'étant pas encore, à cette date, complètement en état.

Le même moteur Robey, commandant trois machines dynamo-électriques, n° 7, n° 7 A, et n° 3, fournissait la lumière à seize lampes à arc voltaïque, système Brush, en même temps qu'à quatre-vingt-une et à quinze lampes à incandescence, système Lane-Fox, et il n'était pas facile d'isoler les unes des autres les machines génératrices.

Aussi dûmes-nous nous contenter de procéder par différences successives, en déterminant chaque fois, au moyen de nombreux diagrammes, le travail développé sur les deux faces du piston.

Le travail indiqué, déterminé ainsi, a été systématiquement réduit aux 0,85 de sa valeur, pour tenir compte des rendements de la machine motrice, et l'on a pu faire encore la déduction du travail dépensé par la transmission, au moyen d'une détermination spéciale.

Les cinq séries de déterminations ont donné les résultats suivants :

	Chevaux.
Machines n°s 7, 7 A et 3, 1e série, 16 arcs voltaïques et 96 lampes à incandescence	35,930
Machines n°s 7 et 3, 2e série, 96 lampes à incandescence	22,542
Machine n° 3, 3e série, 16 à arcs et 15 à incandescence	19,873
Machine n° 3, 4e série, 15 lampes à incandescence	7,374
5e série, transmission intermédiaire seule	5,318

En ne nous occupant ici que de la machine dynamo-électrique n° 7, produisant l'éclairage de seize lampes à arc voltaïque, nous trouvons que le travail dépensé par cette seule machine s'élève à $13^{chx},39$. C'est ce chiffre que nous avons définitivement adopté, tout en reconnaissant qu'il n'a pas été déterminé avec la même rigueur que pour les autres expériences, dans lesquelles on a toujours isolé chaque machine génératrice.

L'intensité du courant électrique a été très exactement mesurée, mais il n'a pas été fait d'autre détermination électrométrique ; quelques-uns de ces éléments ont, en conséquence, dû être empruntés à une expérience antérieure, et aux indications fournies par le constructeur sur la résistance de la machine.

L'intensité lumineuse a été observée dans la direction horizontale, et sous une inclinaison de 45° au-dessous de l'horizon, ce qui a permis, au moyen d'une formule empirique, de calculer l'intensité moyenne sphérique.

12. Machine Brush alimentant quarante foyers Brush dans l'intérieur du Palais de l'Exposition.

Cette expérience, commencée le 13 octobre, s'est trouvée insuffisante au point de vue photométrique, et a été reprise le 16 novembre dans le but de compléter les premières indications.

Le travail moteur a été relevé dans ces deux journées différentes, et la concordance des chiffres a été aussi complète que possible : $29^{chx},58$ et $29^{chx},96$.

L'une des lampes ayant été chaque fois placée dans la

chambre photométrique, on a pu déterminer la résistance de la machine et du circuit, ainsi que toutes les données électriques relatives à l'expérience même.

Quant aux mesures photométriques, elles ont été complètes, le 16 novembre, dans la direction horizontale, ainsi qu'à 30°, 45° et 60° au-dessus de l'horizon. La lampe Brush étant peu connue en France, il était nécessaire de calculer l'intensité moyenne sphérique avec tous les éléments qui y pouvaient concourir.

13. Machine Brush à quarante lumières, employée à l'éclairage de l'escalier de l'Opéra.

Une première tentative avait eu lieu le 14 octobre; mais, les signaux n'ayant pas suffisamment correspondu d'une station à l'autre, elle s'est bornée à une détermination du travail moteur, confirmée plus tard par de nouveaux diagrammes le 20 octobre.

A cette dernière date, trente-sept foyers étaient allumés dans l'escalier de l'Opéra et un trente-huitième à l'Exposition, dans notre chambre photométrique, le circuit total ayant une longueur de 7^{km}.

Les données électriques ont été facilement déterminées, mais la lampe mise en expérience a été très irrégulière; il a fallu y changer plusieurs fois la glycérine et les charbons, et cet accident qui, ainsi que nous l'avons vérifié, était tout local et ne se répercutait pas sur les lampes de l'Opéra, nous a obligés à interpréter cette expérience à l'aide des mesures de l'intensité lumineuse prises le 16 novembre, les lampes étant absolument les mêmes dans les deux cas, et l'observation du potentiel n'ayant non plus décelé aucune différence. Comme on le voit par le Tableau, la dépense de travail électrique par unité de carcel est restée un peu plus grande que dans l'éclairage du Palais de l'Exposition; mais cette augmentation est, en réalité, bien peu considérable.

Tableau des expériences sur les machi

INDICATIONS.	FORMULES	I. GRAMME, 1 lampe.	II. JURGENSEN 1 lampe.	III. MAXIM, 1 lampe.	IV. SIEMEN 1 lam
Observations mécaniques.					
Vitesse de la machine génératrice ..	Tours pr 1′	475	800	1017	73
Travail moteur effectif.....	T chevaux	16,13	21,68	4,07	4,4
Observations électriques.					
Résistance de la machine, en ohms .	//	0,33	0,45	0,70	0,66
Résistance du circuit sans les lampes.	//	0,10	0,82	0,25	0,12
Résistance totale.....	R ohms	0,43	1,27	0,95	0,78
Intensité du courant, en ampères ...	I ampères	109,2	90	33	35
Chute de potentiel à la lampe, en volts.	E volts	53,0	58	53	53
Calculs électriques.					
Travail du circuit total.....	$\frac{RI^2}{75g}$	6,97	13,99	1,41	1,29
Travail d'une lampe.....	$\frac{EI}{75g}$	7,87	7,09	2,37	2,52
Travail des lampes.....	t chevaux	7,87	6,97	2,31	2,52
Travail électrique total	T′	14,84	20,96	3,72	3,81
Force électromotrice totale.....	$nE + RI$	102	172	84	80
Observations photométriques.					
Diamètre des charbons.....	mill.	20	23	12	18
Intensité lumineuse horizontale.....	carcels	952	607	246	210
» maximum.....	*id.*	1960	//	465	805
» moyenne sphérique.....	l	966	688	239	306
Intensité totale, moyenne sphérique.	$L = nl$	966	688	239	306
Rendements.					
Rendement mécanique total.....	$\frac{T'}{T}$	0,92	0,97	0,91	0,8
» » des arcs.....	$\frac{t}{T}$	0,43	0,32	0,57	0,5
» électrique des arcs.....	$\frac{t}{T'}$	0,53	0,33	0,62	0,6
Carcels par cheval mécanique.....	$\frac{L}{T}$	60,0	31,7	58,7	68,9
» » électrique.....	$\frac{L}{T'}$	65,1	32,8	64,2	80,3
» » d'arc	$\frac{L}{t}$	128,8	98,7	103,5	121,4
» par ampère.....	$\frac{l}{I}$	8,85	7,64	7,24	8,7

es lampes à courant continu.

V. MENS, ampes.	VI. BURGIN. 3 lampes.	VII. GRAMME. 3 lampes.	VIII. GRAMME, 5 lampes	IX. SIEMENS, 5 lampes.	X. WESTON, 10 lampes	XI. BRUSH, 16 lampes.	XII. BRUSH, 40 lampes.	XIII. BRUSH, 38 lampes
330	1535	1695	1496	826	1003	770	700	705
,31	5,32	8,11	8,00	5,05	13,01	13,39	29,96	33,35
,68	2,80	0,52	4,57	7,05	1,88	10,55	22,38	22,38
,13	1,50	1,25	0,62	4,50	1,50	2,56	2,60	7,90
,81	4,30	1,77	5,19	11,55	3,38	13,11	24,98	30,28
,2	18,5	19,0	15,3	10,00	23	10	9,5	9,5
,5	41	53	49,8	47,4	32	44,3	44,3	44,3
,69	2,00	0,87	1,65	1,57	2,43	1,79	3,07	3,72
,59	1,027	1,369	1,04	0,64	1,00	0,60	0,573	0,573
,18	3,08	4,11	5,20	3,20	10,00	9,60	21,88	20,79
,87	5,08	4,98	6,85	4,77	12,43	11,39	24,95	24,51
136	203	193	328	353	398	840	2009	1971
14	13	14	12	10	9 et 10	11	11	11
142	50	155	112	67	92	37	63	63
537	227	357	184	72	154	76	78	78
205	82	167	102	52	85	38	39	39
110	246	501	510	260	850	608	1560	1482
0,92	0,95	0,62	0,86	0,94	0,95	0,85	0,83	0,73
0,60	0,58	0,51	0,65	0,63	0,77	0,72	0,73	0,62
0,65	0,61	0,83	0,76	0,67	0,80	0,84	0,87	0,85
17,2	46,2	61,8	63,8	51,5	65,3	45,4	52,1	44,4
34,2	48,4	100,4	74,5	54,6	68,4	53,4	62,6	60,5
29,3	79,9	121,6	98,1	81,3	85,0	63,3	71,7	71,4
7,82	4,43	8,79	6,67	5,20	3,70	3,80	4,11	4,11

RÉSUMÉ SUR LES LAMPES A ARC VOLTAIQUE A COURANT CONTINU.

Afin de rendre la comparaison facile entre les différentes expériences, nous en avons réuni les principaux résultats, dans un Tableau d'ensemble, dont nous avons écarté toutes les indications de moindre intérêt, avant d'en déduire aucune conclusion.

Nous ne saurions apporter trop d'insistance à faire remarquer qu'il ne s'agit pas ici d'établir la supériorité de tel ou tel système; une pareille comparaison ne pourrait résulter que d'un très grand nombre de déterminations, assez variées, à l'égard de chacun d'eux, pour établir avec certitude les conditions qui produisent le maximum d'effet. Ici nous avons accepté les conditions qui nous étaient offertes par chaque exposant et nous ne pouvons avoir d'autre but que celui de faire connaître, d'une manière un peu moins incertaine qu'avant cet examen comparatif, les données habituelles de la pratique.

Les colonnes relatives aux divers rendements présentent, surtout à ce point de vue, un sérieux intérêt.

On remarque, à première vue, que le rendement mécanique total a une valeur extrêmement élevée, ce qui indique que les courants développés sont très bien recueillis dans toutes les machines actuelles; les petites pertes de travail ainsi constatées s'expliquent d'elles-mêmes comme résultant des résistances mécaniques passives des différents modes d'installations et de la présence des armatures de fer doux.

Quant à ce travail, il est également représenté d'une manière intégrale par le travail des arcs et par celui des résistances; le premier seul est utilisé dans l'arc voltaïque sous forme de chaleur et de lumière; l'autre est toujours perdu en chaleur disséminée dans les différentes parties de la canalisation.

Le travail des arcs paraît un peu plus favorable par rapport au travail mécanique total pour les machines à grandes résistances, destinées le plus ordinairement à desservir un grand nombre de foyers, et c'est pour celles-là surtout que le travail électrique est le mieux utilisé; le rendement électrique des arcs peut ainsi varier du simple au double et même au delà.

Le nombre de carcels produit par chaque cheval électrique dépensé dans les arcs diminue d'une façon régulière, à mesure que les foyers deviennent d'une moindre intensité lumineuse.

Comparaison des rendements moyens des machines à courant continu suivant l'intensité des foyers lumineux.

INDICATIONS.	FORMULES.	RENDEMENT MOYEN.			
		1 lampe.	2 à 5 lampes.	10 à 40 lampes.	général.
Rendement mécanique total.....	$\frac{T'}{T}$	0,91	0,86	0,84	0,87
Id id des arcs....	$\frac{t}{T}$	0,47	0,59	0,71	0,59
Id électrique des arcs....	$\frac{t}{T'}$	0,53	0,70	0,84	0,69
Carcels par cheval mécanique....	$\frac{L}{T}$	55	60	50	55
Id id électrique..	$\frac{L}{T'}$	61	72	59	64
Id id d'arc.....	$\frac{L}{t}$	113	102	71	95
Carcels par ampère.....	$\frac{l}{I}$	8,1	6,6	3,8	6,2

S'il était permis de tirer des détails du Tableau précédent quelques conclusions plus précises relativement à l'intensité des courants des lampes actionnées par une même machine génératrice, il y aurait lieu de reproduire

ces résultats sous une forme différente et plus résumée, qui, pour un rendement mécanique peu différent, fait ressortir, pour les grands foyers, un avantage notable en ce qui concerne l'intensité lumineuse par cheval d'arc et par ampère.

Quant au rendement mécanique total, il ne dépend absolument que de certaines conditions locales, et il ne saurait, en aucune façon, être influencé par la nature des lampes employées.

MACHINES ET RÉGULATEURS A COURANTS ALTERNATIFS.

Les expériences ont porté seulement sur trois systèmes d'éclairage, dans lesquels on employait, avec des arcs voltaïques, des machines à courants alternatifs.

Dans deux de ces expériences, on s'est servi de la machine magnéto-électrique de M. Méritens, avec une lampe de phare ou avec cinq foyers Berjot; dans la troisième, d'une machine dynamo-électrique Siemens et d'une machine excitatrice distincte, avec douze lampes Siemens.

Pour l'interprétation des données de ces expériences, on a appliqué aux courants alternatifs les mêmes méthodes de calcul que pour les courants continus. La concordance entre les deux séries de rendements est tout à fait probante au point de vue de l'identité des résultats; cette identité justifie pleinement l'exactitude de la méthode.

14. Machine Méritens, alimentant une lampe Serrin, pour phare.

Cette expérience n'est complète qu'au point de vue de la mesure du travail dépensé et des résultats photométriques. La machine était montée d'une façon particulière : quatre groupes de quatre bobines accouplées en tension étaient réunis en quantité sur chacun des disques et se

trouvaient ensuite associés sur le circuit unique de la lampe; par suite de ce mode de groupement, la résistance de la machine était extrêmement faible, $0^{ohm},036$. Aucune discussion des conditions électriques n'a pu être tentée sur l'expérience ainsi faite.

Le travail mécanique dépensé par la machine et par la transmission a été mesuré à l'aide d'excellents diagrammes; l'intensité photométrique a été observée dans la direction horizontale seulement, et, conformément aux résultats des diverses séries d'expériences faites antérieurement sur les régulateurs de même système, alimentés par les machine de la Compagnie de l'Alliance, on a dû réduire le chiffre obtenu par le coefficient 0,9 pour en déduire l'intensité moyenne sphérique.

15. Machine Méritens alimentant cinq foyers Berjot.

La même machine, montée sur cinq circuits différents (quatre groupes de quatre bobines en tension, réunis en quantité sur chacun d'eux), a été employée à faire fonctionner isolément cinq foyers Berjot, dont un dans la chambre d'expérience; la première détermination photométrique a été obtenue en présence d'une résistance supplémentaire, introduite dans le courant de cette lampe, les quatre autres restant complètement libres; puis, par une observation spéciale, on a déterminé l'intensité photométrique à laquelle la lumière s'est élevée après la suppression de cette résistance.

Le travail mécanique étant resté le même dans les deux circonstances, on a dû le considérer comme correspondant à la production de quatre lumières de la plus grande intensité, et d'une lumière de l'intensité moindre. Quant aux données électriques, elles sont toutes relatives aux observations faites avec la résistance supplémentaire.

16. Machine Siemens alimentant douze foyers Siemens.

Cette expérience est une de celles qui présentent le plus d'incertitudes, par suite d'un fonctionnement dont la régularité laissait beaucoup à désirer.

La machine à lumière était du type W. 2, avec électro-aimants garnis de fil de $3^{mm},5$ et bobine garnie de fil de $2^{mm},5$ seulement.

La machine excitatrice, distincte, qui actionnait la précédente était du type D. 6 ; fil de même diamètre aux électro-aimants, et de 2^{mm} seulement à la bobine.

Le travail moteur a été mesuré directement pour chaque machine au moyen d'un dynamomètre Hefner-Alteneck, interposé sur le cours de la courroie ; deux observateurs devaient ainsi être préposés, en même temps, pour régler le jeu de ces instruments.

L'une des courroies fonctionnait mal et elle est même tombée à diverses reprises.

La machine alimentait trois circuits, chargés de quatre lampes chacun, et les observations photométriques ont porté sur le groupe des lumières d'un de ces circuits ; les quatre lampes étaient allumées ensemble devant le photomètre.

Après une assez longue période d'observations, on s'est décidé à ralentir un peu les vitesses des machines ; le résultat photométrique a été plus favorable, et il nous a semblé que ces chiffres, meilleurs, étaient ceux qu'il convenait de mettre plus spécialement en regard des déterminations électriques et photométriques.

Machines et régulateurs à courants alternatifs.

INDICATIONS.	FORMULES.	XIV. MÉRITENS. 1 Lampe Serrin des phares.	XV. MÉRITENS. 5 Lampes Berjot.	XVI. SIEMENS. 12 Lampes en 3 circuits.
Observations mécaniques.				
Vitesse de l'excitatrice	//	0	0	1230
Vitesse de la machine à lumière	//	870	874	620
Travail dépensé par l'excitatrice en chevaux	//	0	0	2,60
Travail dépensé par la machine à lumière	//	11,70	12,28	13,79
Travail moteur total	T chevaux.	11,70	12,28	16,39
Travail à circuit ouvert	//	//	4,55	//
Observations électriques.				
Résistance de l'excitatrice et de l'inducteur	r ohms.	//	//	3,25
Résistance d'un disque ou d'un segment de la machine à lumière.	//	0,036	0,18	4,00
Id. du 1er circuit	//	//	0,41	0,62
Résistance totale du segment de machine et du circuit	R	//	0,59	4,62
Résistance des autres circuits	R'	//	0,72	8,00
Intensité du courant inducteur	i ampères.	0	0	16,00
Intensité du courant induit du 1er circuit	I	//	32,6	12,8
Intensité du courant induit des autres circuits	I'	//	35,8	12,8
Chute de potentiel dans l'arc	//	//	36	55,2
Travail de l'arc du 1er circuit en chev.	//	//	1,56	3,77
Travail de l'arc de chacun des autres circuits	//	//	1,71	3,77
Calculs électriques.				
Travail de l'excitatrice	$\frac{ri^2}{75g}$	0	0	1,13
Travail du 1er circuit	$\frac{R.I^2}{75g}$	//	0,85	1,03
Travail des autres circuits	$\frac{R'I'^2}{75g}$	//	1,25	1,79
Travail total des arcs d'après les mesures directes	t	//	8,40	11,31
Travail électrique total	T' chevaux.	//	10,50	15,26

Machines et régulateurs à courants alternatifs. (Suite.)

INDICATIONS.	FORMULES.	XIV. MÉRITENS. 1 Lampe Serrin des phares.	XV. MÉRITENS. 5 Lampes Berjot.	XVI. SIEMENS. 12 Lampes en 3 circuits.
Observations photométriques.				
Diamètre des charbons	//	23	20	10
Intensité horizontale	carcels.	1034	130 et 171	44
Intensité moyenne sphérique	l	931	117 et 154	39
Intensité totale sphér. (117+4×154).	L	931	733	468
Rendements.				
Rendement mécanique total	$\frac{T'}{T}$	//	0,85	0,93
Rendement mécanique des arcs	$\frac{t}{T}$	//	0,68	0,69
Rendement électrique des arcs	$\frac{t}{T''}$	//	0,80	0,74
Carcels par cheval mécanique	$\frac{L}{T}$	79,6	59,7	33,3
Carcels par cheval électrique	$\frac{L}{T'}$	//	69,9	33,3
Carcels par cheval d'arc	$\frac{L}{t}$	//	87,3	41,4
Carcels par ampères	$\frac{l}{I}$	//	3,59	3,66

Nous n'avons, en résumé, que trois expériences distinctes, très peu comparables entre elles, et dont l'une n'est même caractérisée par aucune donnée électrique.

Pour les deux autres, les rendements sont presque identiques, bien que les intensités photométriques par cheval soient elles-mêmes très différentes; mais cette différence s'explique en ce que la lumière est répartie respectivement dans des foyers d'intensités très différentes.

On remarque encore que le nombre des carcels par cheval mécanique va toujours en diminuant à mesure que l'intensité des foyers diminue.

EXPÉRIENCES SUR LES BOUGIES ÉLECTRIQUES.

Depuis les premiers essais de M. Jablochkoff, on a désigné sous le nom de *bougies* les appareils d'éclairage électrique dont les charbons restent constamment placés à la même distance l'un de l'autre et qui, pour que ce résultat puisse être réalisé, se consument d'une manière identique, sous l'influence d'un courant alternatif.

Les bougies Jablochkoff sont, comme on le sait, formées de deux charbons maintenus parallèlement, et à une petite distance l'un de l'autre, par une sorte de cloison en plâtre qui se détruit au fur et à mesure de l'usé même de ces charbons.

Les bougies Debrun peuvent aussi brûler dans une situation verticale inverse et les bougies Jamin se consument toujours par leur extrémité inférieure, ce qui donne à la lumière produite une plus grande efficacité, sous le rapport de l'intensité de l'éclairage réparti au-dessous de l'appareil.

17. Machine Debrun alimentant sept bougies Debrun.

La machine de M. Debrun n'est autre que celle de Gramme, telle qu'elle est construite pour alimenter huit bougies Jablochkoff, mais avec excitatrice montée sur le même arbre; fil fin de $1^{mm},4$. Elle était disposée pour alimenter deux courants dont l'un fonctionnait seul dans l'expérience; c'était là évidemment une cause d'infériorité dont il ne nous a pas été possible de tenir compte, mais qui est d'ailleurs tout entière du fait de M. Debrun. Elle explique l'impossibilité dans laquelle nous nous sommes trouvés d'indiquer un rendement mécanique, même approximatif.

Les expériences ont été faites sur sept bougies entretenues par la même machine; le fonctionnement n'a pas été

très régulier et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer l'absence de quelques-unes des données fondamentales, au point de vue électrique. La force électromotrice a varié dans une très grande proportion, de 40 à 60 volts, et les calculs auraient dû être faits avec un potentiel moyen dont la mesure laisse certainement à désirer sous le rapport de l'exactitude. Plusieurs déterminations photométriques ont été obtenues sur la lampe retournée, c'est-à-dire avec charbons brûlant par leur extrémité inférieure; elles n'ont indiqué qu'une intensité horizontale de 23,9 carcels, avec réduction aux trois quarts de sa valeur primitive.

18. Machine Gramme alimentant vingt bougies Jablochkoff.

La machine Gramme employée dans cette expérience était construite pour courants alternatifs et divisée en quatre circuits, sur chacun desquels on a placé cinq bougies Jablochkoff.

Le travail moteur qu'elle a dépensé a été mesuré à deux reprises avec des résultats absolument identiques; on a quelquefois superposé vingt tracés à l'indicateur sans y pouvoir distinguer le moindre dédoublement des traits du crayon.

Les mesures du travail ont été très variées :

Machine complète, alimentant vingt bougies.

Travail total dépensé, en chevaux	15,22
Transmission seule	2,33
Travail moteur effectif pour vingt bougies	12,89
Travail moteur effectif pour seize bougies. 13,69 — 2,33 =	11,36
Machine fonctionnant à circuit ouvert	1,78
Machine à lumière, à circuit ouvert, et machine excitatrice, à circuit fermé, déduction faite du travail de la transmission	3,06
Travail dépensé par la machine excitatrice seule	1,28

On doit faire remarquer que, dans les deux circonstances principales, le travail moteur a varié proportionnellement au nombre des bougies, dont l'intensité individuelle était en même temps restée la même.

Les déterminations photométriques, très nombreuses et très concordantes, ont été faites sur les bougies vues de face et de champ, ainsi qu'à 45° au-dessus et au-dessous de l'horizon.

Une expérience tentée en intercalant une résistance dans le circuit de l'excitatrice n'a pas fourni de résultats qui permettent de la calculer.

19. Machine Méritens alimentant vingt-cinq bougies Jablochkoff.

La machine Méritens, avec ses cinq disques dont les seize bobines étaient montées isolément en tension, a été employée dans cette expérience à faire fonctionner respectivement, sur chacun de ses cinq circuits, cinq bougies Jablochkoff.

Le 8 novembre, l'intensité photométrique a été déterminée sur une bougie seulement vue de face, horizontalement, puis à 45° et 60° au-dessus et au-dessous de l'horizon.

Le 19 novembre, les mesures ont été prises sur un groupe de cinq bougies dans les mêmes conditions, mais seulement dans la direction horizontale.

Les observations électriques ont présenté une grande régularité et tous les nombres ont été exclusivement calculés avec les éléments recueillis simultanément le 19 novembre.

20. Machine Jamin alimentant trente-deux, quarante-huit et soixante bougies Jamin.

La machine dont se servait M. Jamin à l'Exposition est une modification du type Gramme, avec auto-excitatrice,

dans laquelle il a employé des fils plus fins; il l'a en outre dégagée de manière à en assurer plus efficacement le refroidissement, au moyen d'un moulinet à ailettes, et il l'a fait marcher avec une vitesse notablement plus grande.

Quant aux appareils d'éclairage, ils se distinguent surtout par la présence du cadre qui sert de conducteur, et qui exerce une grande influence sur le rallumage.

Les bougies sur lesquelles nous avons opéré étaient celles qui étaient disposées en cordon horizontal au-dessus de l'installation de M. Méritens, et qui correspondaient à quatre circuits distincts, dans l'un desquels seulement une résistance avait été introduite pour arriver à la détermination des données électriques.

Un premier essai, en date du 22 octobre, était entaché d'incertitudes résultant de glissements de courroies, et il nous a paru plus convenable de ne nous occuper ici que des essais du 25, qui forment ensemble une série très concordante, dans laquelle on a pu faire varier le nombre des lampes, en deçà et au delà de celui qui paraît correspondre au maximum d'effet utile; c'est à ce même nombre de lampes qu'a correspondu également la plus grande fixité dans toutes les observations.

L'expérience sur trente-deux lampes a été répétée une seconde fois pour que les éléments de comparaison fussent établis avec une entière sécurité, et c'est la moyenne des deux séries concordantes qui a été seule inscrite dans le Tableau.

Toutes les observations électriques ont été faites à des intervalles très rapprochés et présentent ainsi un grand caractère d'exactitude. Les observations photométriques, effectuées sur une lampe seulement, n'ont eu lieu que dans la direction horizontale.

La comparaison entre les résultats des trois séries de déterminations fait ressortir nettement l'influence du circuit extérieur.

Tableau des expériences sur les bougies électriques.

INDICATIONS.	FORMULES.	XVII. DEBRUN. 7 bougies.	XVIII. JABLOCHKOFF avec machine Gramme. 20 bougies.	XIX. JABLOCHKOFF avec machine Méritens. 25 bougies.	XX. JAMIN. 32 bougies.	XX. JAMIN. 48 bougies.	XX. JAMIN. 60 bougies.
Observations mécaniques.							
Vitesse de la machine à lumière	Tours par minute.	2237	1206	861	21,55	2300	2149
Travail moteur total	T chevaux	13,83	12,89	6,95	26.00	26,13	23,00
Travail à circuit ouvert	"	0	1,78	6,05	1,83	1,83	1,83
Observations électriques.							
Résistance de l'excitatrice et de l'inducteur	r ohms	"	0,31	"	0,50	0,50	0,50
Résistance du premier circuit	R	"	4,8	3,90	12,7	12,7	12,7
Résistance des autres circuits	R'	"	11,2	14,90	34,5	34,5	34,5
Intensité du courant inducteur	i ampères	"	53,3	"	25	25	25
Intensité du courant produisant la lumière	I	10,0	7,5	8,5	6,1	5,1	3,5
Différence de potentiel à la lampe	E volts	50	43	42	77	69	74
Calculs électriques.							
Travail de l'excitatrice, en kilogrammètres	$\frac{ri^2}{g}$	"	90	"	32	32	32
Travail du premier circuit	$\frac{RI^2}{g}$	"	27,54	28,74	48,2	33,7	15,9
Travail des autres circuits	$\frac{R'I^2}{g}$	"	64,26	114,22	130,9	91,5	43,1
Travail de l'arc (observé) en kilogrammètres	"	65,0	32,5	32,4	47,0	35,7	25,3
Travail de l'arc (calculé)	$\frac{EI}{g}$	"	32,9	36,4	47,9	35,9	26,4
Travail de l'arc (moyenne)	a	"	32,7	34,1	47,5	35,8	25,8

Tableau des expériences sur les bougies électriques. (Suite.)

INDICATIONS.	FORMULES.	XVII. DEBRUN. 7 bougies.	XVIII. JABLOCHKOFF avec machine Gramme. 20 bougies.	XIX. JABLOCHKOFF avec machine Méritens. 25 bougies.	XX. JAMIN. 32 bougies.	XX. JAMIN. 48 bougies.	XX. JAMIN. 60 bougies.
Travail des arcs, en chevaux.	$t = \frac{na}{75}$	6,07	8,72	11,47	20,27	22,91	20,64
Travail électrique total	T'	//	11,15	13,0	23,09	25,01	21,85
Observations photométriques.							
Intensité lumineuse, horizontale, de face....	carcels	37,6	27,7	32,5	22,0	23,09	12,9
Intensité lumineuse, moyenne sphérique.....	l	27,4	20,2	23,7	16,0	17,4	9,4
Intensité totale, moyenne sphérique	$L = nl$	192	104	592	512	835	564
Rendements.							
Rendement mécanique total.....	$\frac{T'}{T}$	//	0,87	0,76	0,89	0,96	0,95
Rendement mécanique des arcs...	$\frac{t}{T}$	0,44	0,68	0,67	0,78	0,88	0,89
Rendement électrique des arcs	$\frac{t}{T'}$	//	0,78	0,87	0,88	0,92	0,94
Carcels par cheval mécanique.....	$\frac{L}{T}$	13,9	31,3	34,8	19,7	32,0	24,5
Carcels par cheval électrique..... .	$\frac{L}{T'}$	//	36,2	45,6	22,2	33,4	25,8
Carcels par cheval d'arc.....	$\frac{L}{t}$	31,6	46,3	51,6	25,3	36,4	27,3
Carcels par ampère.....	$\frac{l}{I}$	2,74	2,69	2,79	2,62	3,41	2,69

Avant d'être résolu, par les lampes à incandescence, pour des intensités lumineuses beaucoup plus petites, le problème de la division des foyers électriques avait déjà reçu une très heureuse consécration par l'emploi des bougies Jablochkoff et de celles qui ont pris depuis lors une certaine place dans la pratique.

Il est vraiment curieux de constater que les différents systèmes produisent des résultats économiques presque identiques, sous le rapport du nombre des carcels fournis par cheval mécanique.

Dans ses meilleures conditions, la bougie de M. Jamin donne une somme de lumière beaucoup plus grande, sans que pour cela la dépense s'écarte de la proportionnalité commune, si ce n'est dans le cas de 48 bougies, qui est de beaucoup le plus favorable. Mais si on examine les rendements en carcel par scheval électrique, on voit que, suivant la règle générale, ils sont d'autant meilleurs que l'intensité individuelle est plus grande.

La presque identité des rendements par cheval mécanique entre les expériences Méritens et Jamin est due à ce que la première machine, dans ces conditions de fonctionnement, avait un rendement électrique de 0,76 seulement.

L'allumage automatique de ces bougies constitue pour ce système d'éclairage le progrès le plus notable.

EXPÉRIENCES SUR LES LAMPES A INCANDESCENCE.

Les lampes à incandescence ont fait connaître à l'Exposition un mode d'éclairage relativement nouveau et se prêtant à un fonctionnement tel de la lumière électrique qu'elle se trouve de tous points comparable aux lumières de nos lampes habituelles, à l'huile ou au gaz. Le principe est, dans toutes ces lampes nouvelles, le même : l'illumination dans le vide d'un filament de charbon, par le

passage d'un courant électrique de faible intensité, qui trouve à ce passage une très grande résistance.

Ces sortes de lampes ne fournissent pas utilement beaucoup plus de deux carcels, et, lorsqu'elles sont surmenées, elles donnent lieu à un développement de vapeurs qui salissent le verre et mettent rapidement le petit appareil hors de service. En deçà de cette limite, au contraire, le bon fonctionnement paraît être de longue durée et fournit une lumière peu fatigante et très agréable.

En dehors des déterminations méthodiques qui ont été obtenues, sur les lampes à incandescence, par les soins de plusieurs de nos collègues, spécialement chargés de leur étude, nous avons rencontré, dans le cours de nos essais, quelques données assez utiles sur ces sortes de lampes pour que nous ayons cru devoir les consigner dans un Tableau analogue à ceux qui ont été consacrés aux autres modes d'éclairage électrique.

Cependant ces données sont loin d'être complètes, en ce que le travail mécanique n'a été vraiment mesuré, en regard des autres éléments, que pour les lampes Maxim et les lampes Edison. Cette détermination n'a pu être obtenue pour les lampes Swan, et, en ce qui concerne les lampes Lane-Fox, elle ne résulte que d'un seul essai dynamométrique, absolument secondaire, qui n'a été accompagné d'aucune mesure photométrique.

Nous sommes bien mieux fixés sur les mesures électriques par rapport aux intensités lumineuses, parce que, dans nos essais du 18 novembre, un même courant, dérivé du circuit de la machine Edison, nous a servi à entretenir, dans diverses conditions, les lampes Edison, Lane-Fox et Swan, et que, d'un autre côté, nos données étaient tout à fait complètes, dans les essais du 11 novembre, sur les lampes Maxim.

On comprend dès lors que, la comparaison entre les mesures électriques et les intensités lumineuses consti-

tuant la partie principale de notre examen, ce soit à cette comparaison que nous rattachions toutes les autres observations, qui en formeront ainsi une sorte d'annexe dans la discussion générale.

21. Lampes Maxim.

L'expérience sur les lampes Maxim a été faite en mettant en mouvement, par le moteur Olry et Grandemange, une machine à courant continu de Weston et une excitatrice Maxim.

Le travail mécanique a été évalué en relevant, à l'indicateur, 49 diagrammes, dont le calcul final a été corrigé, par le coefficient habituel de réduction, 0,85.

Après un essai d'éclairage avec cent lampes, on a modifié les conditions du fonctionnement de l'excitatrice de manière à réduire le courant à ce qui était nécessaire pour cinquante et pour vingt-cinq lampes successivement.

Toutefois le courant était, dans ces nouvelles conditions, beaucoup moins bien approprié que dans le premier essai. Avec vingt-cinq lampes, les courants des deux machines se faisaient remarquer par une suite d'oscillations régulières, se produisant cinq à six fois par minute et laissant par conséquent les évaluations électriques fort incertaines. On trouvera ci-après tous les chiffres recueillis. C'est sur la lampe Maxim que les essais photométriques ont été le plus multipliés : on a d'abord mesuré le pouvoir éclairant de quatre lampes vues de face, puis de profil et à 45°; on a ensuite varié l'inclinaison de manière à déterminer la moyenne sphérique qui a seule servi pour les calculs.

Cette moyenne sphérique représente suivant les lampes, conformément aux indications du Tableau X, de 0,58 à 0,98 de l'intensité horizontale de face, que nous avons jusqu'à présent prise pour unité, et 0,80, en moyenne de

l'intensité horizontale à 45°, qui ne s'élève, d'après l'expérience, qu'à 0,98 de l'intensité de face.

A la suite des déterminations principales, on s'est rendu compte, dans les mêmes conditions, du travail dépensé par : 1° les machines à lumière avec circuit ouvert, et les machines excitatrices, avec circuit fermé, $9^{chx},42$; 2° les deux machines, avec circuit ouvert, $3^{chx},27$.

Ces deux évaluations, comme l'ont été les précédentes, devront être corrigées du travail à vide de la première transmission.

Il faut encore rapprocher ces expériences sur la lampe Maxim de celles qui ont été la conséquence des déterminations faites sur la pile secondaire de M. Faure. On pourrait y trouver des chiffres plus variés, mais nous nous contenterons de faire le calcul du travail électrique de ces lampes dans les conditions voisines des plus extrêmes.

22. Lampes Édison.

Les lampes Edison, expérimentées avec le plus grand soin par une Sous-Commission spéciale, n'avaient été soumises à aucun essai d'ensemble, lorsque nous obtînmes des représentants de l'illustre inventeur l'autorisation d'essayer quatre ou huit de ces lampes sur un groupe de vingt, dans notre chambre photométrique, au moyen d'un courant dérivé au pied de la grande machine dynamo-électrique elle-même qui desservait une grande partie des lampes Edison de l'Exposition.

Dans la soirée du 18 novembre, nous avons pu relever sur la machine motrice un très grand nombre de diagrammes, et connaître ainsi la puissance en chevaux employée pour le fonctionnement de quatre cent quatre-vingt-six lampes grand modèle et de quatre-vingt-quatre lampes petit modèle, soit, en estimant les dernières à la moitié des autres, pour un éclairage total de cinq cent vingt-huit lampes dites de seize bougies, du type le plus

ordinaire, celui-là même qui avait été expérimenté par la Sous-Commission.

On sait qu'Edison, par suite d'un accident de route, avait été obligé de remplacer tardivement la machine qu'il avait envoyée à l'Exposition; cette machine, remarquable par la solidarité établie entre le cylindre à vapeur et les bobines induites, évitait toute transmission par courroies, et les bobines elles-mêmes, étant placées à une grande distance de l'axe de rotation, n'exigeaient plus un aussi grand nombre de révolutions par minute, au grand avantage assurément de l'amoindrissement des résistances passives. C'est ainsi que la machine génératrice, fonctionnant seulement à raison de 282 tours par minute, répondait facilement aux exigences de cet éclairage important. Nous n'avons pas ici à décrire toutes les précautions prises pour assurer le meilleur graissage de toutes les parties frottantes; mais il n'est pas hors de propos d'indiquer combien cet ensemble répondait, à tous les points de vue, aux conditions d'une bonne utilisation. On en peut juger par cette circonstance que la machine motrice, qui dépensait $68^{chx},74$ quand le circuit était fermé, se trouvait réduite à $6^{chx},04$ lorsqu'elle fonctionnait à circuit ouvert.

Quoique le travail moteur ait été donné par le relevé de cent douze diagrammes, pris pour moitié sur chacune des chambres de la machine, il ne faudrait pas attacher cependant la même confiance à la détermination mécanique faite sur l'ensemble de l'éclairage qu'aux évaluations électriques et photométriques, qui ne portaient que sur quelques lampes.

Les observations photométriques ne comprenaient d'abord que la détermination de l'intensité horizontale de face; mais on a pu calculer, d'après les projections dans les diverses positions, les autres intensités, et les résultats ainsi obtenus ont été plus tard corroborés par nos propres

expériences et par celles aussi auxquelles M. le professeur Hagenbach, de Bâle, a bien voulu se livrer à notre sollicitation. En prenant l'intensité horizontale de face pour unité, la moyenne sphérique doit être estimée à 0,98. Si l'on prenait, au contraire, pour unité l'intensité horizontale à 45° (qui vaut 1,33 par rapport à l'unité précédente), la moyenne sphérique devrait être estimée seulement à 0,98 : 1,33 = 0,74.

Dans le cours de notre examen sur les machines Ducommun, nous avons eu en outre l'occasion d'observer l'éclairage obtenu par quarante-cinq lampes Edison petit modèle, qui ont consommé un travail total, mesuré avec le dynamomètre de M. Von Alteneck, de 435^{kgm}. Cela conduirait à $9^{kgm},67$ par lampe de petit modèle, alors que la grande expérience indiquerait seulement $9^{kgm},76$ de travail moteur par lampe de seize bougies.

23. Lampes Lane-Fox.

Les lampes Lane-Fox ont remplacé les précédentes sur le courant dérivé de la machine Edison, mais leur nombre avait changé (six au lieu de quatre) dans la chambre photométrique. Les deux déterminations électriques ont été accompagnées d'observations photométriques, soit sur ces six lampes, soit sur quatre d'entre elles, placées de face seulement.

Toutes les observations photométriques, faites exclusivement de face, doivent, eu égard aux dimensions des fils de ces lampes, être réduites à 0,58 pour indiquer la valeur de l'intensité sphérique moyenne. Cette intensité sphérique moyenne représente en même temps 0,69 de l'intensité horizontale à 45°.

Quatre-vingt-seize lampes Lane-Fox, dites de douze bougies, avaient été comprises, dans l'expérience du 6 octobre, sur les machines Brush; mais on n'a point à leur sujet d'autre détermination que celle du travail mécanique

brut : 1426^{kgm} pour quatre-vingt-seize lampes, soit $14^{kgm},86$ par lampe, alors que les essais dont nous venons de rendre compte indiquent seulement $8^{kgm},95$ de travail électrique dans la lampe elle-même.

24. Lampes Swan.

Le matériel de M. Swan étant en partie employé à l'Opéra au moment où nous avons terminé l'étude de l'éclairage à l'incandescence, nous n'avons pu obtenir, dans son exposition, que le nombre de lampes nécessaire pour en faire l'essai, à l'aide du courant d'Edison, dans les mêmes conditions que pour les lumières Lane-Fox.

Seize lampes ont été entretenues en fonction par ce moyen, et quatre d'entre elles ont été soumises, de face, aux mêmes épreuves photométriques que les précédentes ; les intensités observées doivent être soumises aux mêmes coefficients.

Nous n'avons ainsi d'autre estimation du travail dépensé qu'en ce qui concerne le travail électrique seulement de la lampe, rapporté à l'intensité moyenne sphérique.

Tableau des expériences sur les lampes à incandescence.

INDICATIONS.	FORMULES.	XXI. MAXIM. Nombre de lampes $n = 100$	$n = 50$	$n = 25$	XXII. EDISON. $n = 528$	XXIII. LANE-FOX. $n = 6$	XXIV. SWAN $n = 4$
Observations mécaniques.							
Vitesse de la machine à lumière.....	Tours par minute.	984	1021	1027	282	//	//
Travail effectif.....	T chevaux	23,00	17,12	9,15	68,74	//	//
Observations électriques.							
Résistance de l'excitatrice et de l'inducteur..	r' ohms	1,75	1,75	1,75	//	//	//
Résistance de la machine à lumière	r	0,05	0,05	0,05	//	//	//
Résistance d'une lampe.....	R	47,2	42,8	41,0	130,0	28,0	31,1
Intensité du courant inducteur.....	I' ampère	32	32	32	//	//	//
Intensité totale du courant à lumière.....	I	142	87	50	370	//	//
Intensité du courant par lampe.....	$i = \frac{I}{n}$	1,42	1,74	2,00	0,70	1,77	1,55
Différence de potentiel aux bornes d'une lampe	$E = R\,i$ volts	67	75	82	91	50	48
Calculs électriques.							
Travail de l'excitatrice.....	$\frac{r' I'^2}{75 g}$	2,44	2,44	2,44	//	//	//
Travail de la machine à lumière.....	$\frac{r I^2}{75 g}$	1,37	0,52	0,17	//	//	//
Travail d'une lampe en kilogrammètres.....	$\theta = \frac{R i^2}{g}$	9,71	13,22	16,73	6,50	8,95	7,62

Tableau des expériences sur les lampes à incandescence. (Suite.)

INDICATIONS.	FORMULES.	XXI. MAXIM. Nombre des lampes $n = 100$	$n = 50$	$n = 25$	XXII. EDISON. $n = 528$	XXII. LANE-FOX $n = 6$	XXIV. SWAN. $n = 4$
Travail total des lampes, en chevaux	$t = \frac{n R i^2}{75 g}$	12,95	8,81	5,57	45,76	//	//
Travail électrique total	T'	16,76	11,77	8,18	//	//	//
Observations photométriques.							
Intensité lumineuse moyenne sphérique par lampe	l	1,44	2,80	3,77	1,57	1,64	2,19
Intensité lumineuse totale (moyenne sphériq.)	$L = nl$	144	140	94	829	//	//
Rendements.							
Rendement mécanique total	$\frac{T'}{T}$	0,73	0,69	0,90	//	//	//
Rendement mécanique des arcs	$\frac{t}{T}$	0,56	0,51	0,61	0,67	//	//
Rendement électrique des arcs	$\frac{t}{T'}$	0,77	0,75	0,68	//	//	//
Carcels par cheval mécanique	$\frac{L}{T}$	6,26	8,18	12,73	12,06	//	//
Carcels par cheval électrique	$\frac{L}{T'}$	8,59	11,89	11,49	//	//	//
Carcels par cheval d'arc	$\frac{L}{t}$ ou $\frac{75 l}{\theta}$	11,12	15,89	16,88	18,12	13,74	21,55
Carcels par ampère	$\frac{l}{i}$	1,01	1,61	1,89	2,24	0,93	1,41

Nous avons dit déjà que d'autres expériences plus méthodiques, et dans lesquelles on avait eu pour but de mesurer exactement les données électriques, avaient été faites, par une Sous-Commission spéciale, également sur les quatre systèmes de lampes à incandescence que nous venons de passer en revue.

Dans ces expériences, les intensités horizontales ont seules été prises pour types, sous un angle de 45°; elles ont, d'ailleurs, été rapportées à celles de la bougie de spermacéti, brûlant 7^{gr}, 80 par heure, et l'on sait qu'il faut 9, 5 de ces bougies pour équivaloir à une carcel.

Nous mettons en regard, dans le Tableau suivant, les chiffres que nous avons obtenus, avec ceux de cette Commission, ramenés à l'intensité moyenne sphérique et à la lampe Carcel prise pour unité.

Comparaison entre les diverses séries d'expériences.

	LAMPE MAXIM.		LAMPE EDISON.		LAMPE LANE-FOX.		LAMPE SWAN.		
	Nos résultats.	Commission spéciale.	Nos résultats.	Commission spéciale.	Nos résultats.	Commission spéciale.	Nos résultats.	Commission spéciale (1).	
Ohms	43	41	130	137	28	27	31	33	32
Volts	76	57	91	90	50	44	48	47	51
Ampères	1,74	1,38	0,70	0,65	1,77	1,59	1,55	1,47	1,76
Kilogrammètres	13,28	7,94	6,50	5,91	8,95	7,09	7,62	7,06	9,67
Intensité moyenne sphérique	2,80	1,25	1,57	1,36	1,64	1,16	2,19	1,16	2,32
Carcels par cheval d'arc	15,89	12,42	18,12	15,29	13,74	12,61	21,55	12,92	22,22

(1) Les chiffres de cette colonne proviennent des expériences faites par la Commission spéciale sur des lampes dont l'intensité à 45° avait été portée à 32 bougies.

Quoique les deux séries d'expériences aient été faites dans un esprit et par des procédés entièrement différents, on remarquera combien les chiffres se rapprochent les uns des autres, de manière à caractériser nettement chacun des quatre systèmes de lampes par les données électriques qui leur conviennent.

Cette concordance paraîtra encore plus manifeste si l'on fait ressortir que l'effet utile devient de plus en plus favorable à mesure que l'on tend à produire une plus grande intensité photométrique. On en jugera surtout par les trois colonnes consacrées à la lampe Swan, qui passe ainsi, pour une intensité double, de 13 à 21 carcels par cheval d'arc.

D'une manière générale et pour l'intensité moyenne sphérique de 1,20 carcel, qui est tout à fait pratique, on ne peut compter que sur un éclairage effectif de 12 à 15 carcels par cheval d'arc, ou environ 10 carcels par cheval de travail mécanique, au moyen des lampes à incandescence.

OBSERVATIONS COMPARATIVES SUR LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES D'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE.

Deux faits importants ressortent clairement de l'ensemble des résultats constatés :

1° Toutes les machines dynamo-électriques utilisent d'une manière très favorable le travail mécanique dépensé, et, sous ce rapport, on peut admettre qu'il y a peu de différence entre elles et qu'on y retrouve pratiquement, sous forme d'énergie électrique, les neuf dixièmes environ du travail mécanique qui leur est transmis.

2° Dans chacun des systèmes d'éclairage, l'utilisation du travail électrique s'élève rapidement avec l'intensité des foyers, et c'est sur cette donnée que la comparaison entre les divers systèmes devrait être basée.

Toutefois nos expériences, si nombreuses qu'elles soient, sont encore trop restreintes pour que ce mode

de comparaison ne nous fasse pas défaut, et nous avons dû nous borner à réunir dans le Tableau suivant, sans vouloir en tirer aucune conséquence systématique, les seuls rendements qu'il nous ait été donné d'observer.

Comparaison des rendements dans les quatre systèmes de lumière électrique.

INDICATIONS.	FORMULES.	COURANTS continu.	COURANTS alternatifs.	BOUGIES.	INCANDESCENCE.
Rendement mécanique total.....	$\frac{T'}{T}$	0,87	0,87	0,87	0,77
Id. id. des lampes..	$\frac{t}{T}$	0,59	0,67	0,78	0,59
Id. électrique des lampes..	$\frac{t}{T'}$	0,69	0,77	0,90	0,73
Carcels par cheval mécanique...	$\frac{L}{T}$	54	70	28	7,5
Id. id. électrique...	$\frac{L}{T'}$	63	»	34	10,1
Id. id. d'arcs.....	$\frac{L}{t}$	93	87	37	13,0
Carcels par ampère.....	$\frac{l}{I}$	6,0	3,6	2,8	1,2

Les chiffres que contient ce Tableau, tout en étant dépourvus du caractère de précision que nous aurions voulu leur donner, n'en donnent pas moins une notion très nette de la diminution très considérable de l'utilisation, lorsqu'on passe des régulateurs aux bougies et surtout des bougies aux lampes à incandescence.

Les bougies électriques fournissent 37 carcels par cheval d'arc, les lampes à incandescence 13, les régulateurs à peu près 90 carcels, en sorte que, d'une manière générale, on peut dire que les valeurs économiques des trois systèmes sont à peu près comme les nombres 1, 3 et 7,

étant, d'ailleurs, observé que, pour chacun des systèmes, les foyers les plus intenses sont toujours les plus favorables sous ce rapport.

III. — RAPPORT DE LA SOUS-COMMISSION SPÉCIALE DES LAMPES A INCANDESCENCE.

I. — DESCRIPTION DES LAMPES.

Les seules lampes qui, basées sur le principe de l'incandescence pure, se trouvaient à l'Exposition étaient celles d'Edison et de Maxim dans la section des États-Unis d'Amérique, celles de Swan et de Lane-Fox dans la section de la Grande-Bretagne. Le principe est essentiellement le même pour toutes ces lampes, les différences ne portant pour ainsi dire que sur des détails de construction. Elles sont toutes composées d'une enveloppe de verre, de forme plus ou moins sphérique, dans laquelle est enfermé un filament de charbon, préparé avec des matières carbonisées, d'origine organique, et fixé à des fils de platine scellés au verre. L'intérieur de la lampe est maintenu à l'état de vide parfait.

A. — *Lampe Edison.*

La lampe Edison a la forme d'une poire. Le filament de charbon, long et fin, est replié en forme d'U. On le fabrique avec un bambou du Japon, découpé, au moyen d'une matrice, à la dimension convenable. Sa section est presque carrée, de 3^{mm} de côté, avec les extrémités beaucoup plus larges. La fibre est carbonisée dans un moule de nickel et se fixe ensuite aux fils conducteurs par un dépôt galvanique.

B. — *Lampe Swan.*

La lampe Swan est de forme globulaire, avec col allongé. Le filament de charbon est préparé avec du fil de coton,

préalablement parcheminé par l'action de l'acide sulfurique concentré. Les extrémités de ce filament sont beaucoup plus grosses et le fil lui-même forme une boucle au sommet. Dans les anciennes lampes le charbon avait une section circulaire, mais dans les dernières cette section se trouve aplatie. Les bouts sont emboîtés dans une paire de supports en métal retenus latéralement par une hampe de verre qui s'élève dans le col jusqu'à la naissance du globe. Ces supports sont fixés par dessous aux fils de platine qui traversent le verre.

C. — *Lampe Maxim.*

La lampe Maxim est également globulaire, mais son col est court. Une tige creuse en verre, qui s'élève dans ce col, est coiffée d'une chape d'émail bleu, au travers de laquelle passent les fils de platine qui soutiennent le charbon. Le filament est préparé avec du carton découpé, par un poinçon, sous la forme d'un M. Il résulte de ce procédé que la section transversale est rectangulaire et que sa largeur est plus que double de l'épaisseur. On carbonise le filament dans un moule traversé par un courant de gaz d'éclairage. Après cette carbonisation le filament est placé dans une atmosphère diluée de vapeur d'hydrocarbure, et chauffé par un courant électrique. La vapeur est décomposée, et son carbone se précipite sur le filament. De cette manière, on corrige non seulement les inégalités de ce filament, mais on rend sa résistance plus uniforme, et l'on peut même la modifier à volonté.

D. — *Lampe Lane-Fox.*

La lampe Lane-Fox est de forme ovoïde, avec une longueur de col comprise entre celles des deux précédentes. Le charbon a une section circulaire, et son contour est celui d'un fer à cheval. Il est préparé avec la racine de chiendent (*Triticum repens*). Après leur carbonisation,

les filaments sont classés d'après leur résistance, puis chauffés dans une atmosphère de gaz de houille qui donne lieu à un dépôt de charbon, analogue à celui dont il a été parlé dans la description précédente. Dans cette lampe les extrémités du filament de charbon passent dans deux douilles qui embrassent également les fils de platine auxquels ses deux extrémités sont retenues par une douille de charbon. Ceux-ci descendent, le long du col, dans des tubes enchâssés dans un bouchon de verre. Immédiatement au-dessous des extrémités de ces tubes se trouvent deux ampoules contenant du mercure pour établir le contact entre les fils de platine soudés au verre à la partie supérieure et les conducteurs de cuivre qui y pénètrent par-dessous. Ces conducteurs sont maintenus en place par du plâtre qui remplit la base de la lampe.

II. — MODE D'OBSERVATION.

Il s'agissait seulement de déterminer le rendement des différentes lampes, rendement qui est mesuré par le rapport de l'énergie produite à l'énergie dépensée, c'est-à-dire la quantité de lumière fournie, pour chaque lampe par cheval dépensé en énergie électrique. Les données nécessaires à la détermination du rendement exigent que l'on connaisse la force électromotrice, la résistance des lampes amenées à leur état d'incandescence et leur intensité photométrique. C'étaient là les trois éléments à déterminer.

1. Force électromotrice.

La force électromotrice ou chute de potentiel dans la lampe a été déterminée par la méthode de Laws. Un condensateur approprié a été chargé par sa mise en communication avec un élément Daniell étalon, et déchargé ensuite au travers d'un galvanomètre à grande résistance, en notant la déviation de son aiguille. Ce condensateur a

été ensuite relié aux deux armatures d'une lampe et déchargé au travers du galvanomètre, de manière que au moyen d'une dérivation à résistance variable ou *shunt*, la déviation fût la même que précédemment. Pour un condensateur donné la charge est proportionnelle à la différence de potentiel des deux fils, et est mesurée par la déviation de l'aiguille du galvanomètre : cette dernière est donc proportionnelle à la force électromotrice cherchée, et si, comme dans ces sortes de calculs, on ramène toutes les déviations à la même unité par l'emploi d'un shunt, la force électromotrice sera proportionnelle au pouvoir multiplicateur.

2. Résistance.

La résistance de la lampe, amenée à son intensité normale, a été obtenue en plaçant cette lampe sur l'un des côtés d'un pont de Wheatstone, à travers lequel on faisait passer le courant principal. Le second et le quatrième côté sont formés de résistances fixes, de valeurs connues, et le troisième d'une résistance variable. Lorsque le pont est équilibré, le produit des deux résistances fixes, divisé par la résistance variable, donne la valeur de la résistance de la lampe pour chaque pouvoir éclairant, mesuré en nombre de bougies.

3. Intensité photométrique.

L'intensité photométrique de chaque lampe a été mesurée avec un photomètre de Bunsen. La lampe se plaçait à l'une des extrémités de l'instrument, et à l'autre extrémité deux bougies étalons presque sur la même ligne. Le plan du filament de charbon était incliné de 45° sur la direction de la règle et chaque lampe a été expérimentée pour les intensités de 16 et de 32 bougies.

III. — APPAREILS EMPLOYÉS.

1. Condensateur.

Le condensateur dont on s'est servi pour les mesures correspondait à un microfarad divisé en fractions de 0,4, 0,3, 0,2 et 0,1. Le diélectrique était du mica paraffiné; les garnitures de cuivre étaient posées sur de l'ébonite. L'instrument, construit par Latimer Clark, Muirhead et Cie, de Londres, faisait partie de l'exposition de ces constructeurs.

2. Galvanomètre.

Le galvanomètre était du modèle astatique de Thomson, à double cadre, enfermé dans une boîte rectangulaire à faces de verre; sa résistance était de 6550 ohms, et il a été employé, à la manière ordinaire, avec une lampe fixe. Cet instrument sortait des ateliers de MM. Elliott frères, de Londres.

3. Étalon d'intensité.

Il consistait en un élément ordinaire de Daniell à lame de cuivre, immergée dans une solution saturée de sulfate de cuivre, contenue dans un vase poreux; l'autre compartiment était garni d'une lame de zinc amalgamé, plongeant dans une solution également saturée de sulfate de zinc pur. Cet étalon appartenait à une batterie de 10 éléments de l'exposition d'Edison.

4. Bobines de résistance.

a. Une série de résistances étalonnées mesurant de 1 à 5000 ohms; toutes les autres résistances dont on a eu à se servir leur ont été comparées chez L. Clark, Muirhead et Cie, et faisaient partie de l'exposition de ces constructeurs.

b. Une série de bobines employées avec le pont de Wheatstone et comparées avec soin avec la série *a*; elles provenaient de l'exposition d'Edison.

5. Pont de Wheatstone.

Quatre fils conducteurs, à grande section, étaient disposés en losange. Le galvanomètre était placé entre les angles obtus, et les angles aigus étaient reliés aux deux conducteurs du courant général. Le premier côté du losange contenait la lampe à évaluer, installée sur le photomètre; le second côté présentait une résistance fixe de 5 ohms; le troisième, une résistance variable *b*, et le quatrième côté une résistance fixe de 950 ohms. Ce pont figurait à l'exposition d'Edison.

6. Photomètre.

Le photomètre dont on s'est servi était du système Bunsen, muni d'une double règle de 80 pouces de long, graduée en pouces et en bougies. Le disque en papier paraffiné présentait une tache au centre. Le cadre de ce disque était mobile, sur rouleaux, et muni de miroirs inclinés pour faciliter le réglage. Les bougies de spermacéti (blanc de baleine) étaient de la fabrication de Sugg, de Londres, et devaient consommer 120 grains ($7^{gr},776$) par heure. L'appareil tout entier, qui appartenait aussi à l'exposition d'Edison, était recouvert d'un drap noir épais.

7. Machine dynamo-électrique.

Une machine Edison, à soixante lumières, fournissait le courant nécessaire. Dans cette machine les inducteurs, longs et lourds, sont disposés verticalement. Ils sont excités par un courant dérivé dont on règle l'intensité par l'introduction d'une résistance déterminée. L'enroulement de la bobine est semblable à celui de Siemens, bien qu'il en diffère par quelques détails. Sa résistance était seulement de $0^{ohm},03$, et le courant, développé par une rotation de 900 tours par minute, correspondait à une force électro-

motrice de 110 volts. Cette machine était aussi exposée par Edison.

IV. — RÉSISTANCE DES LAMPES A FROID.

La résistance à froid des différentes lampes a été mesurée sur un pont de Wheatstone, à la manière ordinaire. Les lampes Edison ont été prises, au hasard, parmi celles dont on était approvisionné. Les lampes Swan nous ont été remises par M. Edmunds, les lampes Lane-Fox par M. Stewart, et les lampes Maxim par M. Dockwood. On avait ainsi 24 lampes de chaque espèce (15 seulement pour les Lane-Fox), parmi lesquelles on en a choisi 10. Les mesures pour les lampes Edison et Swan ont été prises par M. E.-G. Acheson, celles des lampes Lane-Fox et Maxim par M. Crookes, et voici les résultats obtenus :

Résistance des lampes à froid.

Numéros.	Edison.	Swan.	Lane-Fox.	Maxim.
1.....	237	74	53	73
2.....	233	50	56	84
3.....	268	54	56	76
4.....	260	73	56	74
5.....	251	55	54	74
6.....	228	72	50	71
7.....	227	39	53	68
8.....	249	67	52	63
9.....	219	55	57	65
10.....	237	52	63	73
Moyenne..	241	59	55	72

V. — MESURE DU RENDEMENT.

I. — Résultats des expériences.

A. — *Lampe Edison.*

Dans ces expériences on a employé la capacité entière du condensateur. Lorsqu'il a été chargé avec l'élément étalon, puis déchargé dans le galvanomètre non shunté,

on a obtenu une déviation de 310 divisions comme moyenne de dix opérations concordantes. Les lectures du photomètre ont été faites par M. Crookes, celles du pont de Wheatstone par le major R.-J. Armstrong, et celles du galvanomètre par le professeur G.-T. Barker.

	A 16 BOUGIES.		
Numéros des lampes.	Lectures du photomètre.	Lectures du pont.	Lectures du galvanomètre.
1.....	16-14,75	35-34,5	75
2.....	16-15	35,0	74
3.....	16	30,5	74
4.....	16	32,3	73
5.....	16-17	33,4	73
6.....	16-17,5	36,0	73
7.....	16-15	36,6	78
8.....	16	34,5	75
9.....	16-19	37,5	74
10.....	16	37,7	74

	A 32 BOUGIES.		
Numéros des lampes.	Lectures du photomètre.	Lectures du pont.	Lectures du galvanomètre.
1.....	32	37,2	66
2.....	32	37,2	65
3.....	32	32,2	66
4.....	32	34,3	64
5.....	32	35,2	67
6.....	32	37,9	69
7.....	32	38,5	69
8.....	32	36,3	69
9.....	32	38,9	69
10.....	32	38,8	69

B. — *Lampe Swan.*

Le condensateur entier a été aussi employé pour les mesures, la déviation étant de 310 divisions. Le photo-

mètre a été lu par M. Crookes, ainsi que le pont, et le galvanomètre par le professeur Barker.

Numéros des lampes.	(*a*). A 16 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	16	119,5	136
2.....	16	161,7	145
3.....	16	148,8	137
4.....	16	113,5	122
5.....	16	145,9	134
6.....	16	122,1	138
7.....	16	129,0	179
8.....	16	135,1	145
9.....	16	159,5	146
10.....	16	171,0	145

Numéros des lampes.	(*b*). A 32 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	32	123,5	121
2.....	32	167,2	122
3.....	32	155,2	121
4.....	32	116,0	116
5.....	32	154,7	115
6.....	32	129,7	120
7.....	32	137,0	146
8.....	32	137,5	128
9.....	32	163,0	127
10.....	32	175,2	120

C. — *Lampe Lane-Fox.*

Le condensateur entier a été employé; la déviation de l'élément étalon s'est élevée à 310 divisions. M. Crookes a observé le photomètre et le pont, le professeur Barker le galvanomètre.

Numéros des lampes.	(*a*). A 16 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	16	172,0	150
2.....	16	168,7	145
3.....	16	177,6	161
4.....	16	171,7	157
5.....	16	171,0	156
6.....	16	189,5	156
7.....	16	179,0	156
8.....	16	181,1	164
9.....	16	161,7	146
10.....	16	164,7	148

Numéros des lampes.	(*b*). A 32 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	32	178,7	135
2.....	32	175,5	129
3.....	32	181,2	149
4.....	32	175,2	148
5.....	32	175,7	143
6.....	32	192,3	143
7.....	32	186,2	146
8.....	32	184,5	146
9.....	32	167,3	133
10.....	32	172,0	129

D. — *Lampe Maxim.*

Le condensateur a été employé comme dans les observations précédentes, mais la déviation s'est élevée à 315 divisions, eu égard, sans doute, à l'élévation de la température de la chambre. Photomètre et pont lus par M. Crookes; galvanomètre par M. Barker.

Numéros des lampes.	(*a*). A 16 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	16	111,8	115
2.....	16	111,3	119
3.....	16	106,2	111
4.....	16	124,7	120
5.....	16	111,9	122
6.....	16	138,5	121
7.....	16	122,0	122
8.....	16	115,6	118
9.....	16	120,6	123
10.....	16	103,0	111

Numéros des lampes.	(*b*). A 32 BOUGIES.		
	Photomètre.	Pont.	Galvanomètre.
1.....	32	114,6	102
2.....	32	114,8	106
3.....	32	109,7	100
4.....	32	128,6	112
5.....	32	114,5	112
6.....	32	140,8	113
7.....	32	126,9	110
8.....	32	120,4	105
9.....	32	126,5	110
10.....	32	109,7	101

E. — *Consommation des bougies.*

1. *Lampe Edison.*

Intensité en bougies.	Consommation en grammes.	Temps en minutes.	Consommation par minute.
16.....	18,13	73	0,2483
32.....	21,22	84	0,2526

2. *Lampe Swan.*

16 et 32.....	34,15	126	0,2695

3. *Lampe Lane-Fox.*

16 et 32.....	40,70	153,75	0,2647

4. *Lampe Maxim.*

16 et 32.....	26,90	104	0,2586

II. — Mode de calcul.

1. *Intensité photométrique.*

Chacune des bougies étalons aurait dû brûler $7^{gr},776$ de spermacéti par heure ou $0^{gr},1296$ par minute, soit pour les deux $0^{gr},2592$ par minute. En conséquence, le pouvoir corrigé de la bougie s'obtient en multipliant le pouvoir photométrique observé par le rapport de 0,2592 à la consommation réelle.

2. *Résistance à chaud.*

D'après la théorie du pont de Wheatstone, la résistance est égale au produit des côtés adjacents, divisé par le côté opposé. Dans le pont employé aux expériences, les résistances des côtés adjacents étaient respectivement 950 et 5 ohms; et, en divisant le produit 4750 de ces deux quantités par le nombre résultant de la lecture, on obtenait la valeur de la résistance de la lampe à chaud.

3. *Force électromotrice.*

Dans la méthode de Laws, les forces électromotrices sont proportionnelles aux pouvoirs multiplicateurs des *shunts*. Comme il n'en était pas fait usage avec l'élément Daniell, le pouvoir multiplicateur du shunt employé, lorsque le condensateur était chargé à la lampe, donnait directement la force électromotrice en daniells. Le pouvoir multiplicateur du shunt est le quotient des résistances du shunt et du galvanomètre par la résistance de ce shunt. La résistance du galvanomètre était de 6550 ohms, et par suite, si S représente la résistance de la dérivation, telle qu'elle résulte de l'expérience, $\frac{6550 + S}{S}$ serait la valeur de la force électromotrice. D'un autre côté, la force électromotrice d'un élément Daniell étant exprimée par $1^{volt},079$, les chiffres auraient dû être, pour plus d'exacti-

tude, augmentés dans la même proportion. La petite erreur provenant de l'action inductrice du galvanomètre a été regardée comme négligeable.

4. *Courant.*

D'après la loi de Ohm, l'intensité du courant est obtenue en divisant la force électromotrice par la résistance. Si la force électromotrice est exprimée en volts et la résistance en ohms, l'intensité donnée par le quotient se trouve exprimée en ampères.

5. *Travail électrique.*

Le travail développé par un courant est proportionnel au produit du carré de l'intensité de ce courant par la résistance du circuit; et, puisque la force électromotrice a pour mesure le produit de l'intensité par la résistance, son énergie est représentée par le produit de la force électromotrice en volts et de l'intensité en ampères.

Ce produit exprime l'énergie en volts-ampères.

6. *Travail mécanique.*

Une unité absolue de travail étant développée en une seconde par l'unité absolue de force électromotrice dans un circuit présentant l'unité absolue de résistance, un volt-ampère équivaut à 10^7 unités absolues de travail mécanique par seconde, ou à $0^{kgm},10192$. En multipliant les volts-ampères par 0,10192, on obtiendra la mesure du travail de chaque lampe en kilogrammètres.

7. *Nombre de lampes par cheval de courant.*

Un cheval mécanique a pour mesure 75^{kgm} par seconde. Il suffit donc de diviser 75 par le nombre des kilogrammètres depensés, par chaque lampe, en une seconde pour obtenir le nombre des lampes qui peuvent être entretenues par un courant d'un cheval.

III. — Résultats calculés.

A. *Lampe Édison.* — (*a*) *A* 16 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incandescence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	14,73	136,7	83,33	0,646	57,08	5,819	12,88	189,8
2.....	14,85	135,7	89,51	0,660	59,05	6,020	12,46	185,0
3.....	15,33	155,7	89,51	0,575	51,46	5,246	14,29	219,1
4.....	15,33	147,3	90,73	0,616	55,88	5,697	13,16	201,8
5.....	15,81	142,2	90,73	0,638	57,88	5,901	12,71	200,8
6.....	16,04	132,0	90,73	0,687	62,36	6,357	11,80	189,3
7.....	14,85	129,8	84,97	0,655	55,63	5,671	13,22	205,0
8.....	15,33	137,7	88,33	0,641	56,67	5,777	12,98	199,0
9.....	16,76	126,6	89,51	0,707	63,29	6,453	11,62	194,9
10.....	15,33	126,0	89,51	0,710	63,45	6,469	11,60	177,7

A. *Lampe Édison.* — (*b*) *A* 32 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incandescence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	31,11	127,7	100,20	0,785	78,70	8,023	9,35	291,0
2.....	31,11	127,7	101,80	0,797	81,11	8,269	9,07	282,2
3.....	31,11	147,5	100,20	0,679	68,12	6,945	10,80	333,7
4.....	31,11	138,5	103,30	0,746	77,12	7,862	9,54	296,8
5.....	31,11	134,9	98,76	0,732	72,28	7,369	10,18	316,6
6.....	31,11	125,3	95,93	0,765	73,42	7,486	10,02	311,7
7.....	31,11	123,4	95,93	0,778	74,59	7,604	9,86	306,9
8.....	31,11	130,8	95,93	0,733	70,32	7,169	10,46	325,4
9.....	31,11	122,1	95,93	0,786	75,36	7,683	9,76	303,7
10.....	31,11	122,4	95,93	0,784	75,17	7,633	9,79	304,5

III. — Résultats calculés. (Suite).

B. *Lampe Swan.* — (*a*) *A* 16 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incan-descence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	16,61	39,75	49,16	1,237	60,80	6,199	12,10	200,9
2.....	16,61	29,38	46,17	1,536	72,57	7,399	10,14	168,3
3.....	16,61	31,92	48,81	1,529	74,63	7,609	9,86	163,7
4.....	16,61	41,85	54,69	1,307	71,47	7,286	10,29	170,9
5.....	16,61	32,56	49,88	1,532	76,42	7,791	9,63	159,8
6.....	16,61	38,90	48,47	1,246	60,38	6,155	12,18	202,3
7.....	16,61	20,74	37,59	1,812	68,13	6,946	10,80	179,3
8.....	16,61	35,16	46,17	1,313	60,64	6,182	12,13	201,5
9.....	16,61	29,78	45,86	1,540	70,62	7,201	10,41	173,0
10.....	16,61	27,78	46,17	1,662	76,75	7,824	9,59	159,5

B. *Lampe Swan.* — (*b*) *A* 32 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incan-descence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	33,31	39,36	55,13	1,401	77,23	7,87	9,526	316,4
2.....	33,31	28,41	54,69	1,925	105,30	10,73	6,988	232,1
3.....	33,31	30,61	55,13	1,801	99,31	10,12	7,407	246,0
4.....	33,31	40,95	57,47	1,403	80,64	8,22	9,122	302,9
5.....	33,31	30,71	57,96	1,888	109,40	11,15	6,725	223,3
6.....	33,31	36,62	55,58	1,514	84,36	8,60	8,720	289,6
7.....	33,31	20,09	45,86	2,288	104,90	10,70	7,010	232,5
8.....	33,31	34,54	52,17	1,510	78,79	8,03	9,337	310,1
9.....	33,31	29,14	52,57	1,804	94,85	9,67	7,756	257,6
10.....	33,31	27,11	55,58	2,050	114,00	11,62	6,456	214,4

III. — Résultats calculés. (Suite)..

C. *Lampe Lane-Fox.* — (*a*) *A* 16 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incandescence par cheval	BOUGIES par cheval.
1.....	16,36	27,62	44,65	1,617	72,25	7,365	10,18	166,6
2.....	16,36	28,16	46,17	1,640	75,72	7,719	9,72	158,9
3.....	16,36	26,75	41,68	1,559	64,96	6,623	11,33	185,2
4.....	16,36	27,66	42,72	1,544	65,97	6,726	11,15	182,4
5.....	16,36	27,78	42,99	1,548	66,52	6,782	11,06	180,9
6.....	16,36	25,07	42,99	1,715	73,72	7,516	9,98	163,2
7.....	16,36	26,54	42,99	1,620	69,64	7,110	10,56	172,8
8.....	16,36	26,23	40,94	1,561	63,90	6,515	11,51	188,3
9.....	16,36	29,37	45,86	1,561	71,60	7,300	10,27	168,1
10.....	16,36	28,85	45,26	1,569	71,02	7,240	10,36	169,4

C. *Lampe Lane-Fox.* — (*b*) *A* 32 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incandescence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	32,71	26,58	49,52	1,863	92,25	9,405	7,98	260,9
2.....	32,71	27,07	51,78	1,913	99,04	10,100	7,43	243,0
3.....	32,71	26,09	44,96	1,723	77,47	7,898	9,50	310,7
4.....	32,71	27,11	45,26	1,669	75,56	7,702	8,74	218,6
5.....	32,71	27,04	46,80	1,731	81,03	8,261	9,08	297,1
6.....	42,71	24,70	46,80	1,895	88,69	9,042	8,30	271,4
7.....	32,71	25,51	49,16	1,927	94,74	9,659	7,77	254,0
8.....	32,71	25,75	45,86	1,781	81,70	8,330	9,00	294,6
9.....	32,71	28,39	50,25	1,770	88,93	9,066	8,27	270,7
10.....	32,71	27,62	51,78	1,875	97,07	9,896	7,58	247,9

III. — Résultats calculés. (Suite).

D. *Lampe Maxim.* — (*a*) *A* 16 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS-AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incan-descence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	15,96	42,49	57,96	1,364	79,06	8,060	9,305	148,5
2.....	15,96	42,68	56,04	1,313	73,59	7,503	9,996	159,6
3.....	15,96	44,73	60,01	1,342	80,51	8,208	9,137	145,9
4.....	15,96	38,09	55,58	1,459	81,11	8,269	9,070	144,8
5.....	15,96	42,45	54,69	1,288	70,46	7,183	10,440	166,7
6.....	15,96	35,10	55,13	1,571	86,61	8,830	8,494	135,6
7.....	15,96	38,94	54,69	1,405	78,62	7,832	9,577	152,9
8.....	15,96	41,09	56,51	1,375	77,71	7,923	9,466	151,1
9.....	15,96	39,39	54,25	1,377	74,73	7,619	9,844	157,2
10.....	15,96	46,12	60,01	1,301	78,09	7,961	9,421	150,4

D. *Lampe Maxim.* — (*b*) *A* 32 *bougies.*

NUMÉROS des lampes.	POUVOIR en bougies (corrigé).	OHMS.	VOLTS.	AMPÈRES	VOLTS AMPÈRES	KILO-GRAM-MÈTRES.	LAMPES à incan-descence par cheval.	BOUGIES par cheval.
1.....	31,93	41,45	65,22	1,573	105,00	10,710	7,006	223,7
2.....	31,93	41,34	62,79	1,519	95,38	9,724	7,713	246,3
3.....	31,93	43,30	66,50	1,536	102,10	10,410	7,203	230,0
4.....	31,93	36,94	59,48	1,610	95,79	9,766	7,680	245,2
5.....	31,93	41,49	59,48	1,434	85,29	8,695	8,625	275,4
6.....	31,93	33,74	58,96	1,748	103,00	10,510	7,138	227,9
7.....	31,93	37,43	60,54	1,617	97,93	9,984	7,572	239,8
8.....	31,93	39,45	63,38	1,607	101,80	10,386	7,225	230,7
9.....	31,93	37,55	60,54	1,612	97,62	9,954	7,536	240,6
10.....	31,93	43,30	65,85	1,521	100,20	10,210	7,346	234,5

IV. — Résumé des résultats obtenus.

	(a) A 16 BOUGIES.				(b) A 32 BOUGIES.			
	EDISON.	SWAN.	LANE-FOX.	MAXIM.	EDISON.	SWAN.	LANE-FOX.	MAXIM.
Bougies...	15,38	16,61	16,36	15,96	31,11	33,21	32,71	31,93
Ohms.....	137,4	32,78	27,40	41,11	130,03	31,75	26,59	39,60
Volts.....	89,11	47,30	43,63	56,49	98,39	54,21	48,22	62,27
Ampères..	0,651	1,471	1,593	1,380	0,7585	1,758	1,815	1,578
Volts-ampères....	57,98	69,24	69,53	78,05	74,62	94,88	87,65	98,41
Kilogrammètres...	5,911	7,059	7,089	7,939	7,604	9,67	8,936	10,03
Lampes à incandescence par cheval...	12,73	10,71	10,61	9,48	9,88	7,90	8,47	7,50
Bougies par cheval...	196,4	177,92	173,58	151,27	307,25	262,49	276,89	239,41
Lampes de 16 ou 32 bougies par cheval	12,28	11,12	10,85	9,45	9,60	8,20	8,65	7,48

VI. — CONCLUSIONS.

Les conclusions suivantes semblent pouvoir être déduites des résultats qui ont été indiqués :

1° Le maximum de rendement des lampes à incandescence, dans l'état actuel de la question et dans les circonstances les plus favorables, ne dépasse pas 300 bougies par cheval de courant électrique;

2° L'économie de toutes les lampes de cette espèce est plus grande à haute qu'à faible incandescence;

3° L'économie dans la production de la lumière est plus grande dans les lampes à grande résistance que dans celles à faible résistance; ce qui est d'accord avec les con-

ditions les plus économiques de l'établissement de la distribution ;

4° Entre les quatre lampes examinées, la lampe Edison tient le premier rang, et la lampe Maxim le dernier, tant à 16 qu'à 32 bougies. La lampe Swan à 16 bougies est un peu plus favorable que la lampe Lane-Fox, mais l'inverse a lieu pour l'intensité de 32 bougies.

Signé : Barker.
Crookes.
Hagenbach.
Kundt.
Mascart.

IV. — EXPÉRIENCES SUR LES PILES SECONDAIRES DE M. FAURE, EXÉCUTÉES AU CONSERVATOIRE DES ARTS ET MÉTIERS, LES 4, 5, 6, 7 ET 9 JANVIER 1882.

Une première expérience avait été commencée dans le local ordinaire de nos expériences, à l'Exposition, le 20 octobre 1881, dans les conditions demandées et préparées par M. Faure. La pile se composait de 40 éléments; elle devait, pendant la décharge, faire fonctionner 16 lampes Maxim; mais l'essai est bientôt devenu très défectueux. L'intensité du courant et celle de la lumière ont décru avec une très grande rapidité. L'expérience, commencée à $7^h 40^m$ du soir avec une intensité de 3,45 carcels par lampe, a dû être arrêtée au bout de $1^h 20^m$, alors que chaque lampe ne donnait plus que l'intensité d'une carcel. M. Faure attribua cet insuccès à des conditions défectueuses de son installation et au mauvais état des éléments, dont quatre ou cinq s'étaient en effet déchargés sur eux-mêmes pendant l'expérience. La Commission accepta de reprendre ces essais dans les conditions et avec le matériel que M. Faure jugerait le plus convenable pour obtenir un meilleur résultat.

Ces expériences ont été exécutées au Conservatoire des Arts et Métiers, dans la grande salle des machines en mouvement, qui dépend de cet établissement, les 4, 5, 6, 7 et 9 janvier 1882.

La pile mise à notre disposition se composait de 35 éléments nouveau modèle, à lames contournées en spirale, pesant chacun $43^{kg},700$, liquide compris; les électrodes de plomb étaient recouvertes de minium, à raison de 10^{kg} environ par mètre carré. Le liquide des piles était formé d'eau distillée, additionnée du dixième de son poids d'acide sulfurique pur.

La machine de charge, également fournie par M. Faure, à sa convenance, était du type Siemens. La résistance de l'anneau était de $0^{ohm},27$, celle de l'inducteur de $19^{ohms},45$. L'électro-aimant était excité par une dérivation prise sur les bornes mêmes de la machine; pour régler le courant excitateur, M. Faure avait interposé une espèce de voltamètre, à électrodes de charbon, dans lequel il faisait varier la résistance en modifiant la quantité ou la nature du liquide. Pendant toute la durée de l'expérience, le courant d'excitation est resté, par suite de cet arrangement, compris entre 2 et 3 ampères.

L'objet principal de l'expérience était de mesurer :

1° Le travail mécanique dépensé par la charge de la pile;

2° La quantité d'électricité emmagasinée pendant la charge;

3° La quantité d'électricité rendue pendant la décharge;

4° Le travail électrique réellement effectué pendant la décharge.

Il était intéressant en outre de connaître, à chaque instant de l'expérience, la force électromotrice et la résistance de la pile et, enfin, comme la décharge devait se faire à travers une série de lampes Maxim, à incandescence, d'étudier la variation de la résistance et du pouvoir lumineux de ces lampes, suivant l'intensité du courant.

Le travail mécanique a été mesuré au moyen du dynamomètre totaliseur, construit, pour la Société des Agriculteurs de France, par MM. Easton et Anderson, sur le modèle de celui de la Société royale d'Agriculture d'Angleterre.

L'intensité lumineuse a été constatée avec le photomètre Foucault, qui avait déjà servi à l'Exposition.

Quant aux mesures électriques, elles ont été faites au moyen des trois instruments suivants : un galvanomètre Marcel Deprez, qui mesurait le courant total, et quelquefois le courant d'excitation; un électrodynamomètre Siemens, qui mesurait seulement le courant de charge, et un électromètre à cadran, disposé suivant la méthode indiquée par M. Joubert, qui faisait connaître la différence de potentiel entre les deux pôles de la pile.

Les indications de tous les instruments étaient relevées de quart d'heure en quart d'heure, quelquefois même à des intervalles plus rapprochés. Nous en indiquons toutes les données numériques dans les Tableaux suivants, correspondant à la période de charge qui s'est effectuée dans les journées des 4, 5, 6 et 7 janvier 1882, et à la période de décharge, pendant les journées des 7 et 9 janvier.

Tableau des observations faites pendant la période de charge.

4 janvier 1882.

HEURES des observations.	VITESSE de la machine dynamo-électrique.	TRAVAIL mécanique entre deux observations.	POTENTIEL de la pile.		INTENSITÉ du courant total.		INTENSITÉ du courant de charge.	
			Electromètre à cadran.	Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$	Galvanomètre Deprez.	Ampères $n \times 0,68$	Electrodynamomètre.	Ampères $\sqrt{10\,n}$
h m 10.35	//	//	//	//	34	23,12	42	20,49
10 45	1045	129908	//	//	//	//	//	//
10.55	//	102268	//	//	//	//	//	//
11.00	1059	82920	257,5	80,2	23	15,64	15	12,24
11.15	1057	144557	276,5	83,2	23	15,64	//	//
11.30	1093	109731	261,5	80,8	23	15,64	16	12,65
12.00	1083	248760	273,5	82,6	23	15,64	16	12,65
12.30	1098	224713	267,5	81,7	21	14,28	11,5	12,25
1.00	1095	234111	273,5	82,6	20	13,60	12	10,95
1.30	1090	229412	272,5	85,5	21	14,28	12	10,95 $\sqrt{n}$
2.00	1093	226648	253,5	79,6	14	9,52	62	7,87
2.31	1109	168604	260,5	80,7	12	8,16	67	8,10
3.00	1107	159759	266,5	81,6	14,5	9,86	66	8,12
3.30	1107	157548	//	//	14,5	9,86	52	7,21
4.00	//	//	288,5	84,9	13,0	8,84	60	7,75
4.05	1100	195968						
	1079	2414907		82,21		13,29		10,93
10.25	Pile ouverte		207	72,00	Courant d'excitation par différence 2,46.			
5.11	//	//	225	75,10				

Tableau des observations faites pendant la période de charge.

5 janvier 1882.

HEURES des observations.	VITESSE de la machine dynamo-électrique.	TRAVAIL mécanique entre deux observations.	POTENTIEL de la pile. Électromètre à cadran.	POTENTIEL de la pile. Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$	INTENSITÉ du courant total. Galvanomètre Deprez.	INTENSITÉ du courant total. Ampères $n \times 0,68$	INTENSITÉ du courant de charge. Électro-dynamomètre.	INTENSITÉ du courant de charge. Ampères $\sqrt{10\,n}$
h m								
9.21	"	0						
9.30	1073	59702	331	91,0	23	15,64	15,8	12,57
9.40		88448						
10	1065	166669	322	89,8	19	13,92	94,5	9,72
10.32	1068	215869	318	89,1	15,5	10,50	67	8,18
11	1063	156166	323	90	17,0	11,56	70	8,37
11.15			328	90,5			71	8,43
11.30	1067	247101	336	91,6	16,0	10,88	84	9,16
11.45			331	91,0			87	9,32
12	1080	209335	328	90,5	15,0	10,20	62	7,87
12.15			332	91,1			65	8,06
12.31	1023	203607	332	91,1	15,0	10,20	65	8,06
12.45			333	91,2			65	8,06
1. 1	1080	196244	331,5	91,1	14,0	9,52	63	7,94
1.15			330	61,0			44	6,63
1.31	1080	176896	321	89,6	13,0	8,84	37	6,08
1.45			329	90,7			45	6,71
2. 1	1087	168604	326	90,4	13	8,84	43	6,56
2.15			331	91,0			45	6,71
2.31	1083	176896	334	91,5	15	10,20	58	7,62
2.45			340	92,2			67	8,19
3. 1	1073	193480	343	92,5	16	10,88	68	8,24
3.15			339	92,0			54	7,35
3.34	1077	240468	340	92,1	16	10,88	60	7,75
3.45			339	92,0			50	7,07
4. 2	1077	149256	339	92,0	14	9,52	60	7,75
4.15			339	92,0	15	10,10	47	6,86
4.21	1084	123551						
	1072	2772292		91,08		10,78		7,97
9.20	Pile ouverte		214	73,10	Courant d'excitation différence 2,81			
4.51	"	"	229,5	75,60				

Tableau des expériences faites pendant la période de charge.

6 janvier 1882.

HEURES des observations.	VITESSE de la machine dynamo-électrique.	TRAVAIL mécanique entre deux observations.	POTENTIEL de la pile.		INTENSITÉ du courant d'excitation		INTENSITÉ du courant de charge.	
			Électromètre à cadran.	Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$.	Galvanomètre Deprez.	Ampères $n \times 0,68$.	Électrodynamomètre.	Ampère $\sqrt{n}$.
h m								
9.22	"	"	"	"	"	"	"	"
9.30	"	"	"	"	2,90	1,97	65,0	8,06
9.45	"	"	339	92	"	"	70,0	8,37
10. 1	1074	293813	344	92,6	3,20	2,16	83,0	9,11
10.15	"	"	348	93,2	"	"	88,0	9,38
10.31	1070	237704	348	93,2	3,30	2,24	90,0	9,48
10.45	"	"	349	93,4	"	"	80,0	8,94
11. 1	1070	258434	349	93,4	3,60	2,44	84,0	9,16
11.15	"	"	343	92,6	"	"	86,0	9,27
11.31	1080	242858	343	92,6	3,40	2,31	62,0	7,87
11.45	"	"	344	92,6	"	"	60,0	7,74
12. 1	1077	217071	346	93,0	3,40	2,31	66,0	8,12
12.15	"	"	348	93,2	"	"	65,0	8,06
12.31	1127	246826	349	93,4	3,30	2,24	70,0	8,37
12.45	"	"	349	93,4	"	"	68,0	8,24
1. 1	1047	225818	349	93,4	3,40	2,31	68,0	8,24
1 15	"	"	350	93,5	"	"	62,0	8,87
1.31	1083	221397	348	93,2	3,40	2,31	64,0	8,00
1.45	"	"	344	92,6	"	"	50,0	7,07
2. 1	1087	215592	342	92,5	3,40	2,31	52,0	7,21
2.15	"	"	341	92,3	"	"	46,0	6,78
2.31	1093	182424	334	91,6	3,40	2,31	31,0	5,57
2.45	"	"	349	93,4	"	"	76,0	8,71
3. 2	1087	199008	352	93,7	3,80	2,58	72,0	8,48
3.15	"	"	349	93,4	"	"	61,0	7,81
3.31	1048	199008	349	93,4	3,80	2,58	52,0	7,21
3.45	"	"	347	93,0	"	"	59,0	7,68
4. 1	1124	196244	341	92,4	3,60	2,44	41,0	6,40
4.15	"	"	342	92,5	"	"	50,0	7,07
4.30	"	"	341	92,4	3,50	2,40	41,0	6,40
4.45	"	"	343	92,6	3,50	2,40	41,0	6,40
4.52	1091	310674	"	"	"	"	"	"
"	1082,7	3246871	"	92,91		2,33		7,94
9.20	Pile ouverte.		208	72,10	Courant total.....			10,27
5. 0	»		230	75,80				

Tableau des expériences faites pendant la période de charge.

7 janvier 1882.

HEURES des observations.	VITESSE de la machine dynamo-électrique.	TRAVAIL mécanique entre deux observations.	POTENTIEL de la pile.		INTENSITÉ du courant d'excitation		INTENSITÉ du courant de charge.	
			Électromètre à cadran.	Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$.	Galvanomètre Deprez.	Ampère $n \times 0,68$.	Électrodynamomètre.	Ampère $\sqrt{n}$.
h m 10.50	//	//	//	//	//	//	//	//
11. 0	//	//	//	//	3,40	2,31	92,0	9,59
11.15	//	//	330	91,0	//	//	32,0	5,66
11.31	1090	262027	328	90,5	2,60	1,76	15,0	3,87
11.45	//	//	328	90,5	//	//	31,0	5,57
12. 1	1097	175238	326	90,4	2,90	1,57	26,0	5,01
12.15	//	//	354	94,0	3,00	2,04	32,0	5,66
12.31	1077	215039	356	94,2	4,50	3,06	80,0	8,94
12.45	//	//	355	94,1	3,60	2,44	75,0	8,66
1. 1	1073	251524	342	92,3	3,20	2,16	35,0	5,91
1.15	//	//	340	92,1	3,20	2,16	37,0	6,08
1.30	//	//	335	91,5	3,20	2,16	25,0	5,00
1.35	1088	231900	//	//	//	//	//	//
//	1085	1135728	//	92,06		2,18	//	6,36
10.40	Pile ouverte.		222	74,5	Courant total.....			8,58
2. 0	»		230	75,8				

CALCUL DES RÉSULTATS.

Travail dépensé. — La dépense de travail pendant toute la durée du chargement, telle qu'elle a été enregistrée par le dynamomètre totaliseur, a été si régulière qu'il nous a paru inutile de la représenter par une courbe; d'après les indications de la troisième colonne des Tableaux, cette représentation, même à grande échelle, diffère très peu d'une ligne droite.

Calcul de l'intensité électrique moyenne et de la quantité d'électricité.

L'intensité moyenne correspondant à un long intervalle de temps est la moyenne arithmétique des intensités relevées de quart en quart d'heure pendant ce temps.

Le produit, par le nombre de secondes écoulées, de cette intensité moyenne exprimée en ampères, donne en coulombs la quantité d'électricité mise en mouvement pendant le temps considéré.

On obtient ainsi, pour la période de charge, les indications qui suivent :

Dates.	Intensités moyennes.	Secondes.	Coulombs.
4 janvier....	10,930	19 800	216 400
5 janvier....	7,970	25 200	200 800
6 janvier....	7,936	27 000	214 300
7 janvier....	6,360	9 900	63 000
			694 500

Il faut faire le même calcul relativement au courant d'excitation, pour servir de base aux évaluations ultérieures.

Intensités moyennes.	Secondes.	Coulombs.
2,46.....	19 800	48 700
2,81.....	25 200	72 800
2,33.....	27 000	62 900
2,18.....	9 900	21 600
		206 000

On trouvera, de la même manière, pour la période de décharge :

Dates.	Intensités moyennes.	Secondes.	Coulombs.
7 janv.....	16.128	26040	424800
9 »	16.255	12000	194800

Calcul du travail électrique.

Tant que la différence de potentiel entre les deux bornes de la pile reste constante, le travail électrique de la charge ou de la décharge, dans un temps donné, est égal au pro-

duit, divisé par g, de la quantité d'électricité correspondant à ce temps, par cette différence de potentiel. Quand celle-ci varie, il faut multiplier chaque intensité par la différence de potentiel correspondante, diviser encore par g et prendre la moyenne arithmétique de tous les résultats.

C'est ainsi qu'ont été calculés les nombres des colonnes 8 et 9 du Tableau A et ceux de la colonne 5 du Tableau B. La colonne 8 représente le travail électrique T′ dépensé pour introduire dans la pile la quantité d'électricité qu'elle a reçue pendant la charge. La colonne 9 représente le travail T″, dépensé par l'excitation des électro-aimants.

La colonne 10 donne la valeur du travail électrique T‴ de l'anneau; elle a été calculée pour chaque journée, en multipliant la résistance de l'anneau, 0,27, par le carré de l'intensité totale observée au galvanomètre et par le nombre de secondes.

Il est utile de faire remarquer qu'en faisant la somme de ces divers travaux électriques et en y ajoutant le travail t de la transmission mesuré directement, on retrouve, ainsi qu'il suit, à environ 2 pour 100 près, le travail T relevé sur le dynamomètre :

T	= 9 569 798		
T′	= 6 382 100	T′ : T	= 0,666
T″	= 1 888 600	T″ : T	= 0,197
T‴	= 269 800	T‴ : T	= 0,028
t	= 808 750	t : T	= 0,085
	9 349 250		0,976

Force électromotrice et résistance de la pile.

La force électromotrice de la pile est donnée directement par l'indication de l'électromètre quand le circuit est ouvert. Soit E cette valeur et soit e l'indication de l'électromètre, quand le circuit est fermé et quand l'intensité du courant est I, soit enfin R la résistance de la pile; on aura

$$e = E \pm RI,$$

suivant que la pile est dans la période de charge ou de décharge. Connaissant pour un même instant les valeurs de E, *e* et I, on en déduit celle de R, qui mesure la somme de toutes les résistances.

Pendant la charge, la valeur de E a varié de 72 volts à $75^{\text{volts}},8$, c'est-à-dire, pour chaque élément, de 2,075 à 2,165 ; la première valeur est celle qu'on trouve au commencement, la seconde à la fin de chaque expérience. La valeur de *e* a été en moyenne un peu inférieure à 90 volts, l'intensité moyenne du courant étant de $8^{\text{amp}},55$.

Pendant la décharge, la valeur de E a été ramenée de $75^{\text{volts}},6$ à 72 ; la valeur de *e* s'est abaissée jusqu'à 60 volts environ, avec une intensité moyenne de 16 ampères.

On déduit de ces nombres que la résistance apparente de chaque élément pendant la charge a varié de $0^{\text{ohm}},023$ à $0^{\text{ohm}},075$; pendant la décharge de $0^{\text{ohm}},006$ à $0^{\text{ohm}},040$.

Résumé de la période de charge.

Le chargement de la pile a demandé $22^{\text{h}}45^{\text{m}}$ et a été effectué en quatre reprises différentes ; le Tableau suivant donne pour chacune des journées les résultats principaux qui sont relatifs à cette première période de l'expérience.

TABLEAU A. — *Charge de la pile.*

Dates.	1. Durées des expériences.	2. Tours par minute de la machine dynamo-électrique.	3. Travail mécanique indiqué par le dynamomètre.	4. Potentiel moyen de la pile en volts.
	h m		kg	
Janv. 4..	5.30	1079	2414907	82,21
5..	7.00	1072	2772292	91,08
6..	7.30	1083	3246871	92,91
7..	2.45	1085	1135728	92,06
	22.45		T = 9569798	
			t (trav. de la transmis.) = 808750	
			8761048	

Dates.	Durées des expériences.	5. Intensité moyenne du courant de charge en ampères.	6. Intensité moyenne du courant d'excitation en ampères.	7. Quantité d'électricité fournie à la pile en coulombs.
	h m			
Janv. 4..	5.30	10,93	2,46	216400
5..	7.00	7,97	2,81	200800
6..	7.30	7,94	2,33	214300
7..	2.45	6,36	2,13	63000
	22.45			Q = 694500

Dates.	Durées des expériences.	8. Travail électrique de la charge.	9. Travail électrique d'excitation.	10. Travail électrique de l'anneau.
	h m	kgm	kgm	kgm
Janv. 4..	5.30	1814600	408400	94400
5..	7.00	1947100	676300	79100
6..	7.30	2028800	596100	76800
7..	2.45	591600	202800	19500
	22.45	T′ = 6382100	T″ = 1883600	T‴ = 269800

Période de décharge.

La décharge s'est faite en $10^h 39^m$, et en deux reprises le 7 et le 9 janvier; elle s'est effectuée, comme il a été dit plus haut, au travers de 11 lampes Maxim placées en dérivation.

L'expérience a commencé avec 30 éléments seulement; au bout de six heures on a ajouté 2 éléments nouveaux; deux heures après environ et pendant un quart d'heure seulement, on a ajouté les 3 éléments restants. Le courant avait alors une intensité supérieure à celle qui convient à la marche normale des lampes.

L'expérience de décharge a été arrêtée le premier jour après une durée de $7^h 15^m$ et reprise seulement le surlendemain : au bout de $2^h 30^m$ de cette nouvelle décharge, la pile était revenue à l'état initial. L'expérience a été continuée néanmoins, mais la quantité d'électricité et le travail correspondant, dans cette dernière période, ne sont pas comptés dans le Tableau récapitulatif B, qui donne le résultat des observations faites pendant la décharge normale.

Tableau des observations faites pendant la période de décharge.

7 janvier 1882.

HEURES des observations.	POTENTIEL DE LA PILE		INTENSITÉ DU COURANT		NOMBRE des éléments en décharge.	INTENSITÉ photométrique.
	Électromètre à cadran.	Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$.	Électrodynamomètre.	Ampères $\sqrt{n}$.		
h m						
2.43	Commencement de l'expérience				30	1,43
2.45	148	60,82	268	16,370	"	"
3. 0	147	60,62	263	16,217	"	1,43
3.15	145,5	60,31	263	16,217	"	1,43
3.30	146	60,41	263	16,217	"	1,43
3.45	144,5	60,10	260	16,124	"	1,41
4. 0	144	60,00	258	16,062	"	1,32
4.15	143,2	59,83	256,5	16,015	"	1,32
4.30	142	59,58	256	16,000	"	1,32
4.45	141,5	59,47	254,5	15,953	"	1,32
5. 0	140	59,16	252,5	15,890	"	1,28
5.15	140,5	59,27	252	15,874	"	1,27
5.30	"	"	250,5	15,824	"	1,25
5.45	"	"	250	15,811	"	"
6. 0	"	"	250	15,811	"	1,04
6.15	138	58,78	250	15,811	"	1,17
6.30	135	58,00	246,5	15,700	"	1,04
6.45	135,5	58,20	246,5	15,700	"	1,04
7. 0	135,2	58,13	244,5	15,636	"	1,06
7.15	135,2	58,13	243	15,588	"	1,04
7.30	136,2	58,35	242	15,556	"	1,00
7.45	136	58,31	241,5	15,540	"	1,06
8. 0	133	57,66	240	15,491	"	1,07
8. 3	"	"	"	"	32	"
8. 5	154	62,05	279	16,703	"	"
8.15	153	61,85	277	16,643	"	1,52
8.30	152	61,64	278	16,673	"	1,63
8.45	151	61,44	274	16,552	"	1,62
9. 0	150	61,23	271	16,462	"	1,64
9.15	149	61,03	267	16,340	32	1,60
9.23	"	"	"	"	30	"
"	128	56,56	229	15,132	"	"
9.27	"	"	"	"	32	"
9.30	147	60,62	264	16,248	"	1,55
9.45	146,2	60,45	263	16,217	"	1,50
9 46	"	"	"	"	35	"
9.49	174	65,95	323	17,972	"	"
9.53	173	65,76	322	17,944	"	"
9.57	"	"	"	"	32	"
10. 0	144	60,00	258	16,062	"	1,50
10. 2	"	"	"	"	"	"
7.37	"	60,12	"	16,128	"	1,32

Tableau des observations faites pendant la période de décharge.

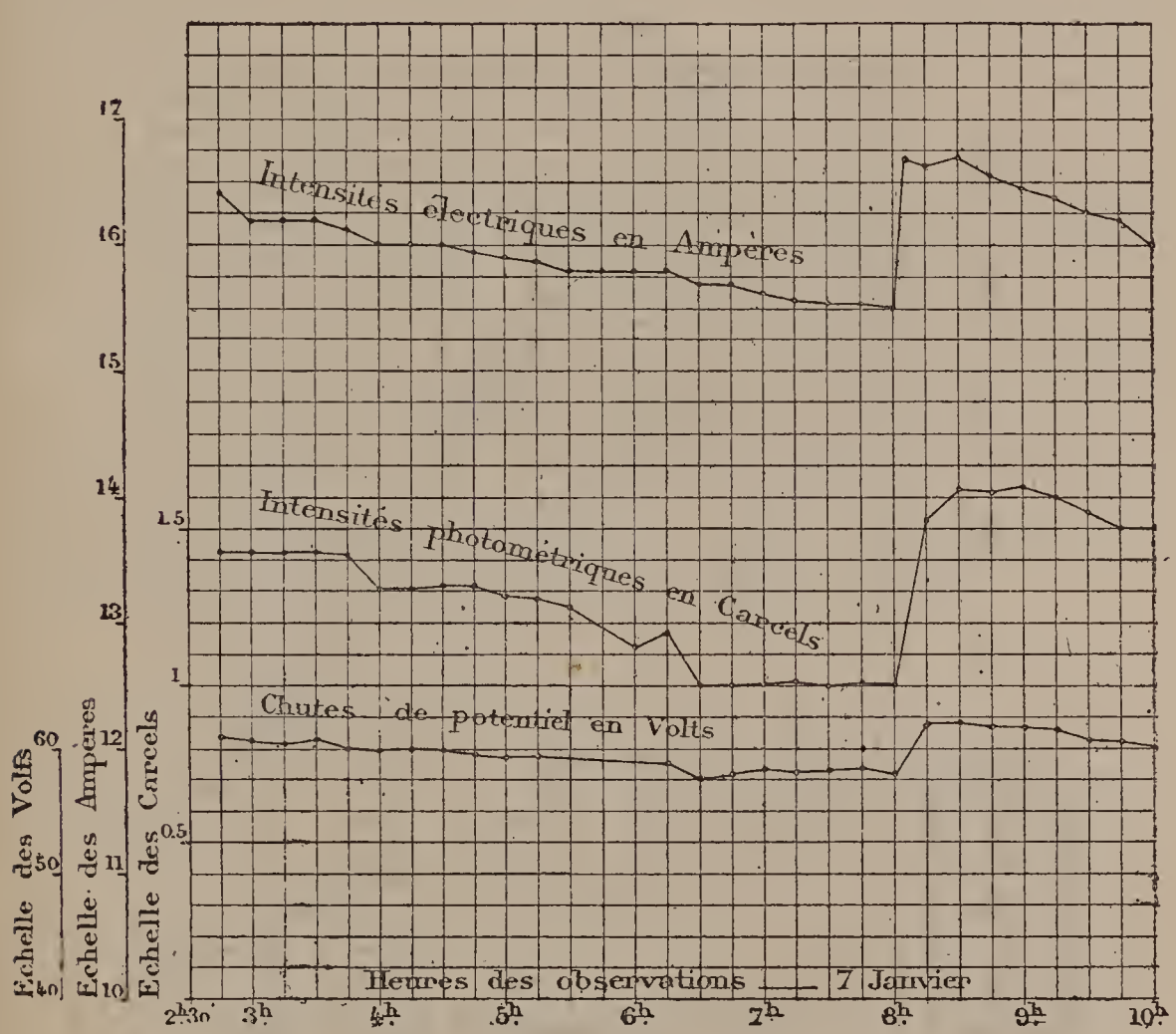
9 janvier 1882.

HEURES des observations.	POTENTIEL DE LA PILE		INTENSITÉ DU COURANT		NOMBRE des éléments en décharge.	INTENSITÉ photométrique.
	Électromètre à cadran.	Volts $\sqrt{\frac{n}{0,04}}$.	Électrodynamomètre.	Ampères $\sqrt{n}$.		
h m						
"	175	66,14	"	"	"	"
10.10	"	"	"	"	32	"
10.15	153	61,84	283	16,822	"	"
10.30	151	61,44	277	16,643	"	1,89
10.45	149	61,03	273	16,522	"	"
11. 0	147	60,62	267	16,340	"	1,66
11.15	145	60,21	263	16,217	"	1,49
11.30	142	59,58	258	16,062	"	1,85
11.32	"	"	"	"	35	"
11.35	169	65,00	315	17,748	"	"
11.45	165,2	64,26	308	17,578	"	2,13
12. 0	160	63,25	296	17,205	"	1,98
12.15	155	62,25	284	16,852	"	1,76
12.30	148	60,83	271	16,462	"	1,71
12.45	141	59,37	254	15,937	"	1,72
1. 0	134	57,88	241	15,524	"	1,76
1. 7	131,5	57,34	234	15,297	"	"
1.15	129	56,79	228	15,099	"	1,33
1.23	126	56,17	224	14,966	"	"
1.30	123,5	55,56	217	14,730	"	1,04
Tot. et moy. 12.20		60,31		16,235		
1.37	20,5	54,88	211	14,529	35	A partir de ce moment l'expérience sur la pile a été considérée comme terminée.
1.45	117	54,10	204	14,282	"	
1.52	113,5	53,27	196	14,000	"	
2. 0	111	52,67	192	13,856	"	
2. 7	109	52,20	187	13,674	"	
2.15	107	51,72	184	13,564	"	
2.23	105	51,23	180	13,416	"	
2.30	103	50,74	176	13,266	"	
2.37	101	50,25	172	13,114	"	
2.45	99	49,76	169	13,000	"	
2.53	97	49,24	164	12,806	"	
3. 0	94	48,47	160	12,649	"	
3. 7	92	47,96	155	12,449	"	
3.15	90,5	47,56	152	12,328	"	
3.23	89	47,17	148	12,165	"	
3.30	87	46,64	144	12,000	"	
3.37	85	46,09	140	11,832	"	
3.45	83	45,55	137	11,704	"	
3.57	82	45,27	134	11,575	"	
4. 0	81	45,00	132	11,489	"	
				12,885		

Diagrammes.

Toutes les données de ces observations, faites pendent la décharge, ont été représentées par les diagrammes (*fig.* 1 et 2), sur lesquels on ne peut manquer de remarquer à première vue la complète concordance entre les variations des chutes de potentiel et les intensités.

Fig. 1.



Résistance des lampes.

Si l'on appelle r la résistance du circuit extérieur pendant la décharge, on a

$$e = \mathrm{E} - \mathrm{RI} = r\mathrm{I},$$

ce qui permet de calculer la valeur de r, puisque celles de e et de I sont données à chaque instant par l'observation. Le circuit extérieur était formé par onze lampes

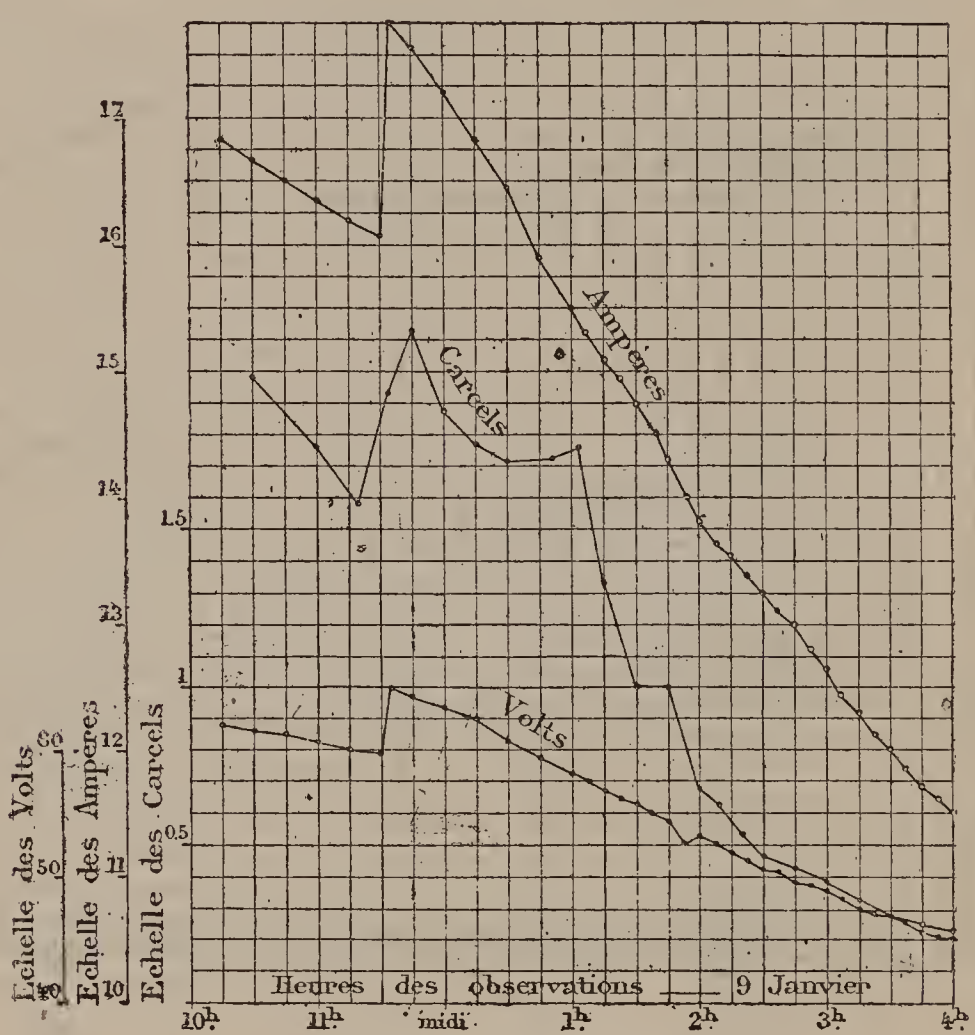
Maxim placées en dérivation; la résistance moyenne de ces lampes était, à froid, de 74 ohms.

L'intensité du courant ayant varié de 1^{amp} à $1^{amp},65$ par lampe, la variation de la résistance s'est trouvée représentée, d'une manière empirique, par la formule

$$\rho = 48,45 - 3,15\,i,$$

ρ étant pris égal à $11\,r$ et i à $1:11$.

Fig. 2.



Pour la même variation de l'intensité du courant, l'intensité lumineuse d'une lampe a varié de 0,2 à plus de 0,3 carcel.

Déterminations photométriques.

Pendant toute la durée du déchargement normal de la pile, elle a entretenu en fonction 11 lampes Maxim, dont

l'intensité lumineuse a varié de 1 à 2 carcels, moyenne 1,40, ce qui correspond à $10^h 39^m \times 1,40 = 13^h 30^m$ de 11 carcels, ou à la lumière de 149,1 carcels pendant une heure.

Le travail électrique total développé par la pile s'étant élevé à 3809000^{kgm}, chaque heure de carcel aurait coûté

$$3809000 : 149,1 = 28820^{kgm},$$

ou 8^{kgm} par seconde. Un cheval de travail électrique suffirait pour entretenir facilement le nombre de lampes nécessaires pour produire d'une manière continue la lumière de 9 à 10 carcels.

Aussitôt que la lumière d'une lampe descend à un carcel et au-dessous, la consommation, par unité de puissance lumineuse, va très rapidement en augmentant.

Voici d'ailleurs quelques déterminations particulières choisies parmi les conditions extrêmes. Il n'est pas nécessaire d'insister sur la dernière, dans laquelle les lampes étaient beaucoup trop au-dessous de leur fonctionnement normal pour qu'il y eût lieu d'en tenir compte.

Heures des observations.	Force électromotrice en volts.	Intensité du courant en ampères.	Travail électrique.	Travail par lampe.	Intensité photométrique.	Travail par carcel.	Carcels par cheval.
h m							
2.43	61,0	16,37	101,75	9,25	1,43	6,47	11,59
12.45	59,5	15,94	96,84	8,80	1,72	5,12	14,65
4.00	44,9	11,49	52,62	4,78	0,21	22,76	3,29

Résumé sur la période de décharge,

Le déchargement s'est effectué en deux reprises différentes, les 7 et 9 janvier, et a duré, en totalité, $10^h 39^m$.

Les données principales des circonstances de ce déchargement sont indiquées dans le Tableau récapitulatif B.

TABLEAU B. — *Décharge de la pile.*

Dates.	Durée de l'expérience.	Potentiel moyen de la pile en volts.	Intensité moyenne du courant en ampères.	Quantité d'électricité en coulombs.	Travail électrique extérieur en kilogrammètres.
	h m				
7 janv...	7.19	61,39	16,128	424800	2658000
9 janv...	3.20	61,68	16,235	194800	1226000
	10.39			Q′ = 619600	θ = 3884000

CONCLUSIONS.

L'examen des nombres qui précèdent présente un réel intérêt; on voit d'abord que, entre la quantité d'électricité introduite dans la pile, 694500 coulombs, et celle qui en est sortie, 619600, il n'y a qu'une différence de 74900 coulombs, correspondant à une perte proportionnelle de 10 pour 100 environ (0,108) qui doit être répartie sur une période de cinq jours.

Le travail électrique extérieur pendant la durée tout entière de la décharge s'élève à 3809000^{kgm}; le travail mécanique dépensé avait atteint 9570000^{kgm}, mais, sur ce travail réellement fourni, 6382000^{kgm} seulement avaient été emmagasinés par la pile. Il résulte de là que le travail récupéré pendant la décharge représente

$$3809000 : 9570000 = 0,40$$

du travail total, et

$$3810000 : 6382000 = 0,60$$

du travail emmagasiné.

Ce résultat s'explique facilement : la quantité d'électricité est restée sensiblement la même dans les deux cas; mais la charge s'est faite avec un potentiel moyen de

$$6328000 : 695300 = 91 \text{ volts},$$

et la décharge sous un potentiel moyen de

$$3809000 : 619600 = 61^{volts},5.$$

Dans les deux cas, les niveaux étaient dans le rapport de 3 à 2 : cette différence de potentiel dans les deux phases distinctes est inévitable. En effet, si l'on désigne par E la force électromotrice de la pile, par R sa résistance intérieure, par I et t l'intensité du courant et sa durée, pendant la charge, et si l'on représente par les mêmes lettres, avec accent, les quantités correspondantes pour la décharge, le rendement électrique a pour expression

$$\alpha = \frac{I'(E' - R'I')t'}{I(E + RI)t};$$

on peut admettre, en négligeant la déperdition, $I't' = It$, et il est permis d'admettre aussi que $E = E'$, ce qui conduit à

$$\alpha = \frac{E - R'I'}{E + RI}.$$

On voit ainsi que le rendement sera toujours inférieur à l'unité, mais d'autant plus grand que les intensités et les résistances seront plus petites. Il y a donc intérêt à charger la pile avec le plus faible courant possible et, par suite, à prolonger la durée de la charge,

Dans l'expérience actuelle, E étant voisin de 75 volts, il se trouve que $R'I'$ est sensiblement égal à RI, bien que I' soit plus grand que I. Cela tient à ce que la résistance de la pile, comme cela résulte d'ailleurs de l'observation, a été sensiblement plus faible pendant la décharge que pendant la charge.

En résumé, et pour mettre les résultats précédents sous une forme plus précise, la charge de la pile a exigé un travail mécanique total de $1^{ch},558$ pendant $22^h 45^m = 1365^m$, ou un cheval pendant

$$1,558 \times 1365^m = 2126^m \quad \text{ou} \quad 35^h 26^m.$$

La pile n'a recueilli en réalité que 0,66 de ce travail, le surplus ayant été employé en résistances passives et en travail d'excitation.

Le travail de 6382100^{kgm} ainsi emmagasiné n'a été lui-

même récupéré dans ses effets extérieurs que jusqu'à concurrence de 60 pour 100, et il y a lieu de supposer qu'il en aurait été de même dans toute autre application analogue à celle du fonctionnement des lampes Maxim, sur lesquelles il a été employé.

L'emploi de l'accumulateur a donc coûté 0,40 du travail fourni par la machine dynamo-électrique qui avait produit le courant, ou, en d'autres termes, 0,40 du travail électrique qui aurait été disponible sans cet intermédiaire. Il n'est que juste toutefois d'ajouter qu'en bien des circonstances cette perte se trouverait utilement rachetée par l'avantage que l'on pourrait avoir à conserver sous la main, et entièrement à sa disposition, une source aussi abondante d'électricité.

La pile constitue d'ailleurs un régulateur puissant, dont l'action suffirait au besoin pour suppléer, dans certaines applications et pendant un temps assez long, à l'arrêt même de la machine motrice.

V. — TRANSPORT DU TRAVAIL MÉCANIQUE.

Les applications de l'électricité qui ont pour objet le transport du travail mécanique avaient été, dans la pensée de la Commission, l'un des sujets d'étude qu'elle devait se proposer; on ne sait encore que peu de chose à cet égard, quant au rendement pratiquement réalisé, et nous avions lieu de penser que les exposants se prêteraient volontiers à des expériences à l'aide desquelles nous aurions voulu, tout au moins, dégager quelques valeurs numériques de ce rendement dans certains cas particuliers. Dans la Section française, plusieurs exposants qui nous avaient promis leur concours à ce sujet se sont cependant abstenus, et d'autres, qui se sont fait une sorte de spécialité dans ce genre de transmission, n'ont pas sans doute jugé qu'il leur fût utile d'aider à la constatation de résultats dont ils ne pouvaient espérer une satisfaction plus grande que ne leur avaient

donnée, à eux-mêmes, le petit nombre de déterminations qu'ils avaient tenté de faire dans le même but.

Nous avons ainsi été réduits aux seules machines Gramme exposées par MM. Heilmann Ducommun et Steinlenn, de Mulhouse, machines tout à fait irréprochables au point de vue de l'exécution mécanique et qui avaient précisément été installées pour entretenir en fonction tout un atelier spécial de mécanicien, composé de leurs plus belles machines-outils.

Ces habiles constructeurs n'avaient fait non plus aucune étude préalable de la question électrique et les résultats que nous avons obtenus ne correspondent dès lors qu'à un cas particulier de cette question, si intéressante et si pleine de promesses, de la transmission du travail mécanique par les machines dynamo-électriques.

Deux machines dynamo-électriques, à courant continu, et du type Gramme d'atelier, de même système, ont été en outre mises à notre disposition, comme terme de comparaison, par un autre constructeur, et MM. Geneste et Herscher nous ont permis l'usage d'un circuit de 560^m, dont nous avons voulu comparer l'influence à celle du circuit de 84^m seulement de longueur qui reliait les deux machines Ducommun, placées à 42^m de distance l'une de l'autre.

Dans une première série d'expériences, nous n'avons enregistré que les seules données mécaniques, qui, dans une autre série, ont été complétées par quelques mesures électriques.

Il convient de faire remarquer tout d'abord que, réduits même aux seules déterminations mécaniques, ces sortes d'essais ne comportent pas, en l'absence d'une installation toute spéciale, un très grand degré d'exactitude.

Le travail moteur était mesuré à l'aide d'un dynamomètre de M. Von Hefner-Alteneck, exposé par la maison Siemens, de Berlin. Cet instrument, très ingénieux et d'une installation facile, n'est pas enregistreur, et la valeur de l'effort transmis par la courroie doit être lue pendant le

mouvement et malgré les trépidations qui en résultent, au moyen des oscillations d'une aiguille mobile devant une échelle à divisions trop petites pour que l'on puisse compter sur une valeur précise.

Dans les expériences dont il s'agit, la poulie motrice de la machine génératrice ayant, avec la demi-épaisseur de la courroie, un diamètre de $0^m,205$, si l'on désigne par F l'effort observé, et par N le nombre de tours par minute, le travail en kilogrammètres par seconde sera exprimé par

$$T = \frac{\pi D \times NF}{60} = 0,0173\,NF.$$

Le nombre N des tours par minute de la machine génératrice a été estimé par un compteur de tours de M. Deschiens, fonctionnant très bien; mais les variations de la vitesse, aux différents moments de l'expérience, exigeaient chaque fois l'établissement d'une moyenne qui est seule indiquée dans les Tableaux.

Les inégalités de la vitesse ne sont pas moins à craindre en ce qui concerne la machine conduite, sur la poulie de laquelle avait été installé un petit frein de Prony qui, pour donner des indications certaines, devait être maintenu en parfait équilibre.

Si L est la longueur du levier de frein équilibré, P le poids dont il est chargé, N′ le nombre de tours par minute, le travail transmis par seconde sera donné par la relation

$$T' = \frac{2\pi LPN'}{60}.$$

Deux freins ont été employés, l'un pour lequel $L = 0^m,318$, ce qui donne

$$T' = 0,0333\,PN,$$

l'autre pour lequel $L = 0^m,637$, ce qui correspond à

$$T' = 0,0667\,PN.$$

Les éléments des trois expériences indiquées au Tableau suivant ont été calculés de cette façon.

NUMÉROS des expériences.	TOURS de la machine génératrice par 1′, N.	EFFORTS mesurés au dynamomètre F.	TRAVAIL moteur en kilogrammètres par 1′, T.	TOURS de la machine réceptrice par 1′, N′.	POIDS au frein P.	TRAVAIL transmis en kilogrammètres par 1″, T.	RENDEMENT $\frac{T'}{T}$.	RAPPORT des vitesses N′ : N.	RAPPORT de $\frac{N'}{N}$ à $\frac{T'}{T}$.
I. 18 octobre 1881. *Machine A Ducommun à une machine B Ducommun; circuit de* 84m.									
1.....	1344	11,30	152,96	839	1,50	83,87	0,515	0,624	1,21
2.....	1389	13,00	192,75	792	2,00	105,60	0,545	0,570	1,05
3.....	1419	17,00	259,16	729	2,50	120,83	0,466	0,514	1,10
4.....	1329	18,56	246,67	533	3,00	106,60	0,432	0,401	0,93
5.....	1344	22,80	328,91	502	3,50	117,13	0,306	0,373	1,05
II. 19 octobre 1881. *Machine A Ducommun à une machine D d'autre constructeur; circuit de* 84m.									
6.....	1366	16,82	246,53	905	3,00	90,00	0,365	0,663	1,82
7.....	1390	18,82	280,69	815	4,00	108,16	0,373	0,586	1,57
8.....	1354	20,00	290,57	685	5,00	114,16	0,392	0,506	1,29
9.....	1371	22,92	337,28	552	6,00	110,30	0,327	0,403	1,23
III. 19 octobre 1881. *Machine A Ducommun à la machine D; circuit de* 560m.									
10.....	1399	16,42	264,49	786	3,00	78,60	0,319	0,562	1,77
11.....	1324	19,00	269,92	603	4,00	80,33	0,298	0,455	1,53
12.....	1428	21,52	329,74	531	5,00	88,50	0,218	0,372	1,70

Si, tout d'abord, nous nous bornons à considérer seulement les cinq expériences de la première série, nous reconnaissons que le rendement s'élève jusqu'à 0,54 pour s'abaisser régulièrement et progressivement jusqu'à 0,30, à mesure que l'on passe d'un effort au frein de 2^{kg} à un effort de 3^{kg},50.

Dans le premier cas, on peut ainsi transmettre le travail de 1^{ch},40, et, lorsque la charge du frein augmente, ce travail atteint 1^{ch},60 seulement.

La machine Gramme, type d'atelier, paraît donc pouvoir être employée à transmettre facilement 1^{ch},50, à environ 80^{m} de distance, dans les conditions usuelles, avec un rendement qui varie de 50 à 40 pour 100.

La deuxième série, composée de trois expériences seulement, est moins favorable; mais la différence paraîtra moins sensible si l'on remarque que ces expériences correspondent à des charges au frein plus grandes, et que, pour celles-là comme pour les premières, le rendement diminue très notablement à mesure que cette charge augmente.

Avec un circuit de 560^{m} (distance de 280^{m} entre les machines), ce rendement diminue encore, ainsi qu'il était facile de le prévoir, dans une proportion qui, pour les trois couples d'expériences qui sont respectivement de même charge, se trouve être, en moyenne, 0,74, soit un rendement moyen de 0,377 pour un circuit de 84^{m} et de 0,278 pour celui de 560^{m}.

Nous ne serions pas éloigné de croire que la position des balais ait été plus favorable dans la première série que dans les autres; mais, au point de vue du fait, nous ne pouvons que constater les résultats qui viennent d'être indiqués, et qui sont certainement moins satisfaisants qu'on ne l'aurait pensé *a priori*.

Il faut cependant ajouter qu'il s'agit ici du rendement réel, calculé en comparant le travail effectivement trans-

mis au travail total dépensé, alors qu'au point de vue électrique il aurait peut-être été préférable de s'affranchir des résistances passives de la transmission mécanique. Si l'on désignait respectivement par t et t' ces quantités de travail résistant, la véritable mesure du rendement électrique serait donnée par le rapport $(T' + t') : (T - t)$, dont la valeur est nécessairement plus grande que $T' : T$, bien que ce soit ce dernier rapport qui intéresse le plus dans les applications.

Si les deux machines étaient absolument identiques, le rendement, suivant certaines appréciations discutables, serait donné par le rapport des vitesses que nous avons mises en regard, et l'on voit qu'en effet non seulement ceux-ci sont plus grands que ceux-là, mais ils varient, pour une même série, très approximativement dans la même proportion : 1,07 pour la première série, 1,48 pour la seconde et 1,67 pour la dernière.

Nous aurions désiré qu'il nous fût possible de répéter ces mêmes expériences en prenant des mesures électriques; mais, lorsque les éléments de ces déterminations furent préparés, la machine A avait été changée et remplacée par une machine C de même système, et nous dûmes dès lors nous borner à faire varier entre cette machine C, qui a été reconnue moins satisfaisante, employée comme génératrice, et la première machine B, les deux circuits employés précédemment. Les séries correspondantes IV et V sont résumées dans le Tableau suivant :

NUMÉROS des expériences.	TOURS de la machine génératrice par 1′, N.	EFFORTS mesurés au dynamomètre F.	TRAVAIL moteur en kilogrammètres par 1′, T.	TOURS de la machine réceptrice par 1′, N′.	POIDS au frein P.	TRAVAIL transmis en kilogrammètres par 1″, T′.	RENDEMENT $\frac{T'}{T}$.	RAPPORT des vitesses N′ : N.	RAPPORT de $\frac{N'}{N}$ à $\frac{T'}{T}$.
IV. 13 et 14 novembre 1881. *Machine C Ducommun à la machine B Ducommun; circuit de* 84^m.									
13.....	1209	7,00	90,81	1316	0	0	"	1,088	"
14.....	1184	12,88	163,63	915	0,90	54,90	0,336	0,773	2,30
15.....	1244	16,00	213,57	740	1,40	69,07	0,323	0,594	1,84
16.....	1242	16,00	212,93	779	1,40	71,71	0,342	0,627	1,83
17.....	1194	17,15	219,72	580	1,90	73,47	0,335	0,486	1,45
18.....	1176	17,70	223,34	468	2,40	74,95	0,336	0,399	1,19
19.....	1193	20,50	262,46	229	3,40	51,91	0,197	0,192	0,97
V. 13 novembre 1881. *Machine C Ducommun à la machine B Ducommun; circuit de* 560^m.									
20.....	1223	6,61	86,68	1526	0	0	"	1,248	"
21.....	1226	10,27	135,19	752	0,90	45,12	0,336	0,592	1,76
22.....	1250	12,53	168,49	648	1,40	60,48	0,359	0,516	1,44
23.....	1203	15,38	204,14	477	1,90	60,35	0,296	0,385	1,30
24.....	919	19,37	190,99	172	2,40	27,55	0,144	0,187	1,29

Comme on le voit par ce Tableau, les vitesses de la machine génératrice ont été maintenues, indépendamment de notre volonté, à une allure moins rapide que précédemment (1190 tours par minute au lieu de 1370) et le rendement mécanique, très peu variable dans le cours de chacune des séries, n'a pas dépassé 0,36.

On reconnaît toutefois, comme dans les trois séries du 18 octobre, que, à partir d'une certaine limite de la charge au frein, le rendement va rapidement en diminuant, lorsque cette charge augmente, et nous n'avons pu, dans ces conditions, transmettre plus de 1^{ch} avec le circuit de 84^{m}, ni plus de $0^{ch},80$ avec le circuit de 560^{m}. La différence est, sous ce rapport, très manifeste et donne déjà une première appréciation, extrêmement caractéristique, de l'influence de la distance. Le travail transmis est réduit au moins d'un cinquième pour le même travail moteur.

Dans les deux expériences 13 et 20, on avait enlevé complètement le frein, de sorte que le système des deux machines génératrice et réceptrice fonctionnait sans avoir à vaincre aucune résistance utile, et il s'est présenté alors cette singularité, dans les deux cas, que la machine réceptrice est arrivée à faire plus de tours que la machine génératrice.

D'une manière générale, les rapports $T' : T$ et $N' : N$ se modifient simultanément dans le même sens, le quotient de celui-ci par celui-là se rapprochant constamment de l'égalité, à mesure que la charge augmente.

Les indications précédentes peuvent être complétées par quelques données électriques sur les expériences des 4e et 5e séries. On a mesuré les résistances à froid de chacune des machines et du circuit, ainsi que l'intensité du courant dans chaque expérience, ce qui permet de donner la mesure de chacun des travaux des résistances électriques en kilogrammètres, mais les circonstances n'ont pas permis de mesurer les forces électromotrices dont la

connaissance aurait dû compléter celle des autres déterminations.

Nous donnerons d'abord quelques indications sur les machines elles-mêmes et sur les circuits.

Toutes les machines étaient du type Gramme d'atelier.

Les quatre électro-aimants comprenaient ensemble 360^m de fil, de $0^m,0035$ de diamètre et d'un poids total de $26^{kg},50$. La bobine était composée de 60 spires de fil de cuivre de $0^m,0018$ de diamètre, d'une longueur totale de 264^m, pesant $5^{kg},25$.

Les diamètres intérieur et extérieur de l'anneau en fer doux étaient respectivement $0^m,139$ et $0^m,171$; largeur $0^m,100$.

Pour la seule machine D les nombres étaient un peu différents; électro-aimants : 335^m de fil de $0^m,0035$ de diamètre; poids : 24^{kg}. Bobine : 276^m de fil de $0^m,0018$ de diamètre; poids : $6^{kg},200$.

Quant aux câbles qui établissaient la communication entre les deux machines, celui de 84^m était formé de sept brins de $0^m,0015$ de diamètre, celui de 560^m de longueur, de quatorze brins de $0^m,0008$ de diamètre.

Les résistances relatives de ces câbles étant mesurées pour chacun d'eux par le quotient de la longueur par la section correspondante, le rapport de ces résistances serait donné par

$$\frac{84}{560} \times \frac{14 \times \overline{0,8}^2}{7 \times \overline{1,5}^2} = \frac{1}{11,76},$$

alors que la mesure directe, d'après les chiffres de l'expérience, donne une réelle confirmation de ce rapport

$$\frac{0,08}{1,005} = \frac{1}{12,56}.$$

Voici l'indication des résistances :

	Ohms.		Ohms.
Machine génératrice.....	1,062		1,062
» réceptrice.....	1,055		1,055
Circuit (84^m).....	0,080	(560^m)...	1,005
	2,197		3,122

Ces nombres sont respectivement ceux par lesquels il faudra multiplier le carré de chaque intensité (divisé par g) pour obtenir la valeur du travail électrique correspondant, ainsi qu'il est calculé dans le Tableau suivant, où l'on a représenté par θ, θ' et θ'' le travail respectivement dépensé en chaleur dans les deux machines et dans le circuit, et leur somme par C.

La petitesse du rendement ayant fait naître dans notre esprit quelques inquiétudes au sujet de l'exactitude des déterminations, nous en avons cherché l'explication dans la valeur de ce travail C converti en chaleur, qui a d'abord été introduit en totalité dans les éléments du Tableau :

NUMÉROS des expériences.	TRAVAIL moteur T.	POIDS au frein P.	TRAVAIL transmis T'.	INTENSITÉ du courant. I.	TRAVAIL DU aux résistances électriques C.	RAPPORTS		
						C : T.	(C + T') : T.	T' : (C + T').
				IV.				
13..	90,91	0,00	0,00	5,03	5,63	0,06	0,06	"
14..	163,63	0,90	54,90	11,77	31,05	0,19	0,53	0,64
15	213,57	1,40	69,07	14,70	48,42	0,23	0,55	0,59
16..	212,93	1,40	71,71	14,67	48,22	0,23	0,57	0,60
17.....	219,72	1,90	73,47	18,00	71,50	0,32	0,66	0,51
18.....	223,34	2,40	74,95	21,22	100,80	0,45	0,79	0,43
19.....	262,46	3,40	51,91	27,50	169,46	0,64	0,84	0,23
				V.				
20.....	86,68	0,00	0,00	6,50	13,46	0,16	0,16	"
21.....	135,19	0,90	45,12	11,90	45,18	0,34	0,67	0,50
22	168,46	1,40	60,48	15,50	76,52	0,45	0,81	0,44
23.....	204,14	1,90	60,35	18,00	103,17	0,51	0,81	0,37
24..... ..	190,99	2,40	27,55	21,10	140,76	0,73	0,87	0,16

Il résulte immédiatement de ce Tableau que les intensités croissent proportionnellement aux charges du frein et par conséquent au travail par tour développé par la machine réceptrice. C'est à peine si les deux séries présentent une très petite différence sous ce rapport, et toutes les intensités, rapportées sur un tracé graphique, répondent assez exactement à la ligne droite qui représente la relation

$$T' = (1,041\,I - 6,036)\frac{N}{100}.$$

On pourrait, dans ce cas tout particulier, considérer le travail $6,036\,\frac{N}{100}$ comme la mesure d'un travail résistant de la machine réceptrice, correspondant à une intensité $I = \frac{6,036}{1,041} = 5^{amp},80$, nombre moyen des deux expériences à vide.

Les trois dernières colonnes sont surtout à considérer.

Lorsque l'on compare le travail dépensé par les résistances électriques au travail moteur, on remarque immédiatement que les valeurs de C : T vont constamment en augmentant depuis 19 jusqu'à 64 pour 100 dans la quatrième série, depuis 34 jusqu'à 73 dans la cinquième. L'influence de la résistance du grand circuit se trouve ici très bien expliquée, et l'on voit qu'avec des intensités de 15 ampères et au delà, la plus grande partie du travail moteur se trouve convertie inutilement en chaleur.

Si, comme on l'a fait dans la colonne suivante, on ajoute à ce travail perdu le travail transmis T', on voit que, dans ces expériences, on retrouve, soit en travail soit en chaleur, jusqu'à 84 et 87 pour 100 du travail moteur, bien que nous n'ayons eu cependant, dans tous les cas, qu'un rendement mécanique très insuffisant.

La question se présente sous un autre point de vue dans la dernière colonne, où nous avons cherché à établir, en

faisant abstraction de toute autre cause de déperdition, le rendement calculé auquel on arriverait par la seule comparaison entre le travail T' réellement recueilli et la somme $T' + C$, qu'il aurait été impossible de ne pas dépenser avec les deux machines, le courant et le circuit employés : les réponses à cette question sont écrites dans le Tableau même ; le rendement mécanique n'aurait pu s'élever, suivant les cas, au delà de 0,64 à 0,23 dans la quatrième série, ni au delà de 0,50 à 0,16 dans la cinquième. Il y a lieu de faire remarquer que ces indications sont absolument indépendantes de toute idée théorique préconçue, et qu'avec les seules données dont nous disposons nous pouvons, dans le même ordre d'idées, pousser encore plus loin nos investigations.

Pour cela, séparons par la pensée l'ensemble de nos appareils en deux groupes entièrement distincts :

1° La machine génératrice recevant un travail T, dépensant en chaleur perdue une quantité de travail θ, dans le fil induit, et une autre quantité de travail θ'' dans le circuit qui établit la communication avec la machine réceptrice. Il est clair que cette partie de l'appareil ne pourra transmettre au maximum qu'un travail $T_1 = T - (\theta + \theta'')$, et que nous pourrions obtenir une évaluation de son rendement maximum par le rapport $(T - \theta - \theta'') : T$.

2° La machine réceptrice, avec son propre circuit, consommant, pour chaque intensité, un travail θ' perdu en chaleur et transmettant à son arbre un travail extérieur T'; le rendement maximum de cette seconde partie de l'appareil sera alors donné par le rapport $T' : (T' + \theta')$.

Il est vraiment curieux de voir combien les rendements ainsi calculés avec les données directes de l'expérience satisfont à une véritable loi de continuité.

NUMÉROS des expériences.	θ.	θ″.	θ′.	θ+θ′+θ″=C.	(T—θ—θ″):T.	T′:(T′+θ′).	PRODUIT des deux rapports k.	RENDEMENTS observés α.	VALEURS de $\alpha:k$.
IV.	R = 1,062,	R = 0,080,	R = 1,055,	R = 2,197.					
13.....	2,75	0,21	2,67	5,63	0,96	//	//	//	//
14.....	15,01	1,13	14,91	31,05	0,90	0,78	0,70	0,336	0,49
15..	23,41	1,76	23,25	48,42	0,88	0,74	0,65	0,323	0,50
16..... ..	23,31	1,76	23,15	48,22	0,88	0,75	0,66	0,342	0,52
17.....	35,09	2,64	34,87	71,50	0,83	0,68	0,56	0,335	0,60
18.....	48,78	3,57	48,46	100,80	0,77	0,61	0,47	0,336	0,71
19...	81,92	6,17	81,37	169,46	0,66	0,39	0,26	0,197	0,76
V.	R = 1,062,	R = 1,005,	R = 1,055,	R = 3,122.					
20.....	4,59	4,33	4,55	13,46	0,88	//	//	//	//
21.....	15,34	14,51	15,33	45,18	0,77	0,74	0,57	0,336	0,59
22.....	26,02	24,63	25,85	76,52	0,70	0,69	0,48	0,359	0,75
23.....	35,09	33,21	34,87	103,17	0,67	0,63	0,42	0,296	0,70
24.....	48,24	45,63	46,89	140,76	0,51	0,37	0,19	0,144	0,76

Le produit des deux chiffres qui expriment respectivement les deux rendements devrait donner la mesure du maximum réalisable avec les machines et le circuit employés, et l'examen de ces produits suffit pour démontrer que le rendement ne saurait dépasser, dans les diverses expériences faites, les valeurs inscrites au Tableau, le travail perdu en chaleur représentant ainsi de 0,30 à 0,80 du travail total.

Sans doute, on pourrait obtenir des résultats plus favorables avec des machines mieux appropriées, combinées de manière à ne mettre en jeu que des résistances moindres pour les mêmes forces électromotrices; mais cela ne s'est pas réalisé avec les machines Gramme, type d'atelier, sur lesquelles nous avons opéré, et les circuits très peu résistants, en raison de leur faible longueur, dont nous avons fait usage.

Jusque-là nos conclusions sont irréprochables et montrent qu'en pratique et avec des machines fonctionnant dans les mêmes conditions, on aurait tort de compter sur un rendement élevé, à moins d'employer les machines à la transmission d'une très petite quantité de travail; mais à quelles circonstances devrons-nous attribuer l'écart considérable que le Tableau, dans sa dernière colonne, fait ressortir entre le rendement calculé comme nous venons de le faire et le rendement mécanique, beaucoup plus faible, qui a été réellement mesuré. Là encore les chiffres montrent, pour l'une des séries comme pour l'autre, une continuité tout aussi satisfaisante que précédemment, de 0,49 à 0,76 pour la troisième série, de 0,59 à 0,76 pour la quatrième.

Nous avions réussi, dans une certaine mesure, à expliquer en partie cette anomalie, en partant de la tension de la courroie motrice à vide et des résistances passives de la réceptrice; mais nous pensons qu'au point de vue des conséquences pratiques à tirer de l'insuccès même de nos

expériences, il est plus utile de nous arrêter aux indications qui précèdent, et qui suffisent pour démontrer que le problème est encore loin d'être résolu en pratique, si ce n'est pour de très petites quantités de travail, avec un rendement qui ne dépasse pas 50 pour 100.

Cette conclusion ne saurait d'ailleurs s'appliquer qu'à l'installlation même qu'il nous a été permis d'expérimenter, et sans qu'elle puisse contredire en aucune façon aux modifications utiles dont les machines destinées au transport du travail mécanique peuvent être l'objet.

NOTE COMPLÉMENTAIRE SUR LE DYNAMOMÈTRE DE M. VON HEFNER-ALTENECK.

Nous avions pu craindre que les incertitudes dont il vient d'être question eussent pour origine une évaluation erronée du travail dépensé, et, pour éclaircir ces doutes, il nous a paru nécessaire de faire, avec le même dynamomètre, une opération de contrôle qui nous fixât absolument sur l'exactitude des mesures.

Ce contrôle a été de tous points favorable à l'instrument et nous considérons comme un devoir de le constater avec quelques détails.

Le dynamomètre de M. Von Alteneck a pour organe principal une poulie folle, montée sur un axe mobile et qui est embrassée pendant son fonctionnement entre les deux brins de la courroie de transmission ; ces deux brins tendent respectivement à déplacer l'axe de cette poulie en sens contraires, et l'effort résultant, qui est proportionnel à la différence des deux tensions, se trouve mesuré par un ressort antagoniste dont les flexions sont indiquées, à chaque instant, par une longue aiguille qui se déplace devant un limbe divisé ; chaque millimètre de cette division correspond à un effort de 2^{kg}.

On peut, sans doute, reprocher à cet instrument ses

trop brusques et trop fréquentes trépidations, atténuées cependant par une sorte de pompe à air, à cataracte, mais, ainsi qu'on va le voir, ses indications sont finalement d'une très réelle exactitude.

La courroie motrice ne passe pas seulement sur la poulie motrice et sur la poulie conduite, et sur cette poulie intermédiaire, mais elle est encore guidée dans son mouvement par quatre autres galets placés de manière à permettre à la poulie principale de l'instrument de se déplacer, sans que pour cela les parties extérieures de la transmission éprouvent le moindre dérangement. Il est seulement nécessaire que le joint de la courroie soit fait avec le moindre recouvrement, afin d'éviter, autant que possible, les soubresauts qui ne manqueraient pas de se produire au rapide passage de toute inégalité entre ces sept galets de petits diamètres et placés très près les uns des autres.

L'expérience de vérification dont il s'agit a consisté à mesurer simultanément une même quantité de travail par le dynamomètre Von Alteneck, par un dynamomètre de rotation, enregistreur, appartenant à la Société des agriculteurs de France et par un frein de Prony.

Le travail extérieur était transmis à l'arbre d'une poulie motrice de $0^m,705$ de diamètre, munie d'une courroie commandant la poulie de 1^m de diamètre du dynamomètre de rotation. C'est sur le cours de cette courroie qu'était installé le dynamomètre Von Alteneck, et le frein, dont le bras de levier avait $1^m,53$ de longueur, se trouvait installé sur l'arbre même du dynamomètre principal.

Le travail indiqué par le dynamomètre différentiel était mesuré par le produit de l'effort observé, et de la vitesse de la courroie, déduite du nombre de révolutions du grand dynamomètre. Il suffisait donc d'observer à chaque instant l'effort indiqué, sur le limbe de l'instrument.

En ce qui concerne le dynamomètre de rotation, on y relevait le travail enregistré par le totalisateur de travail,

dont il est muni, et la vitesse par la lecture d'un simple compteur de tours.

Ce nombre de tours était également celui de l'arbre du frein, le travail par tour sur ce frein étant d'ailleurs donné par le produit de la circonférence de rayon $1^{m},530$, soit $6^{m},4717$, et de la charge du levier en kilogrammes.

Le dynamomètre anglais met en jeu les mêmes principes que le dynamomètre de rotation de M. le général Morin; la poulie est reliée à l'arbre par des ressorts (très longs et très cintrés) dont la flexion, plus ou moins grande, déplace une roulette, maintenue au contact d'un plateau faisant un nombre de tours proportionnel à celui de l'arbre de transmission. Le nombre des révolutions de la roulette est ainsi, et à chaque instant, proportionnel au produit de la vitesse de l'arbre par l'effort exercé, si l'on a soin de s'assurer que cette roulette se maintient exactement au centre du plateau lorsque l'effort est nul. On n'a d'ailleurs pas à tenir compte de l'épaisseur de la courroie lorsque l'instrument a été taré avec une courroie de même épaisseur.

Chaque division du compteur de travail correspondait originairement à 20000 livres-pieds, ou ce qui est l'équivalent, à 2764^{kgm}, mais on a pensé qu'il était nécessaire, pour l'expérience spéciale que l'on avait en vue, de vérifier tous les éléments de cette tare, avant que l'instrument ait été employé à d'autres essais.

Comme vérification accessoire, relative au bon fonctionnement de la transmission, on a déterminé, à plusieurs reprises, la vitesse par minute de la poulie motrice, vitesse qui, dans les conditions indiquées, devait être égale à $100 : 70,50 = 1,42$ fois celle de l'arbre du dynamomètre.

Deux expériences ont été faites dans ces conditions, l'une avec une charge au frein de 15^{kg}, l'autre avec une charge au frein de 20^{kg}; la concordance des résultats a été telle qu'il eût été sans intérêt de les multiplier.

Dans le premier essai, dont la durée a été prolongée pendant vingt minutes, l'effort moyen indiqué par le dynamomètre Von Alteneck a oscillé seulement entre 46^{kg} et 50^{kg} (23 à 25 divisions) et a fourni une moyenne de 24^{kg} qui, pour chaque tour du dynamomètre anglais, correspondait à un travail de $48^{k} \times \pi D = \pi \times 48 \times 1^{kgm}$.

Pendant ce temps, le travail mesuré au frein était exactement $15^{kg} \times 2\pi l = 15 \times 2\pi \times 1,53$.

Le rapport entre les deux indications est ainsi, en supprimant le facteur commun π, $K = \frac{48 \times 1}{15 \times 2 \times 1,53} = 1,046$.

Dans le deuxième essai, de même durée, l'effort du dynamomètre Von Alteneck a varié de 60^{kg} à 65^{kg} (30 à 32,5 divisions), avec une moyenne de $63^{kg},24$; la charge au frein était de 20^{kg} et le rapport K devient

$$K = \frac{63,24 \times \pi \times 1,000}{20 \times 2\pi \times 1,53} = 1,033.$$

Le travail transmis dans le premier cas s'est élevé à $3^{chx},76$, dans le second à 4,03.

On voit ainsi que les évaluations du dynamomètre Von Alteneck sont supérieures de 4 pour 100 à celles du frein, mais l'écart entre les deux instruments est certainement moindre, puisque le travail que le premier a servi à mesurer a été en partie dépensé par la résistance passive du grand dynamomètre enregistreur.

Le dynamomètre Von Alteneck est ainsi un instrument qui, manœuvré avec les soins convenables, fournit des indications auxquelles toute confiance doit être accordée.

Nous n'avons pas obtenu, tout d'abord, la même concordance avec le dynamomètre enregistreur, mais il a été reconnu que le petit désaccord observé était principalement dû au jeu des points d'insertion des lames, et qu'il n'était vraiment mesurable que dans les cas où l'on avait à enregistrer successivement des alternances d'efforts positifs et négatifs.

VI. — EXPÉRIENCES SUR DIVERSES MACHINES MOTRICES.

MACHINES A GAZ.

Les machines à gaz, qui ne sont entrées dans la pratique industrielle qu'à la suite des premières applications de M. Hugon et de M. Lenoir, vers 1862, ont donné lieu, depuis cette époque, à une exploitation toujours grandissante, qui ne s'était jamais affirmée plus sérieusement qu'à l'Exposition d'électricité.

C'est que, en effet, les machines à gaz, par la facilité de leur installation, qui n'exige ni générateurs ni mise en feu préalable, peuvent se prêter utilement à la conduite des appareils d'éclairage électrique ; sans nous étendre sur ce sujet, nous nous bornerons à l'indication des constatations qu'il nous a été donné de faire sur deux de ces machines, système Otto, l'une de 4, l'autre de 10 chevaux nominaux ; ces expériences se complètent l'une l'autre et indiquent nettement l'état auquel ces sortes de machines sont maintenant amenées ; elles ont été faites en collaboration avec notre collègue M. Ser.

Machines de 4 chevaux.

La machine se compose d'un seul cylindre horizontal de $0^m,170$ de diamètre et de $0^m,340$ de course, du type bien connu dans lequel l'inflammation n'a lieu qu'au second coup de piston, le coup précédent étant exclusivement employé à assurer l'alimentation. La régularité du fonctionnement a permis de restreindre la durée de l'expérience, pendant laquelle un compteur à gaz indiquait la consommation, un compteur de tours le nombre des révolutions de l'arbre moteur, un jaugeage le volume d'eau dépensé pour le refroidissement, un indicateur de Watt et un frein le travail indiqué et le travail effectif. La température de l'eau de refroidissement était, en outre, observée à l'entrée et à la sortie. La consommation de gaz, à la pres-

sion de 40^{mm} d'eau, s'est élevée à 3540^{lit} par heure, la machine faisant 9322 tours pendant le même temps ou 122 tours par minute.

Le frein, de 1^{m} de long, était chargé d'un poids de $18^{kg},200$, ce qui correspond à un travail effectif de $3^{chx},946$. La consommation s'est donc abaissée à 897^{lit} par cheval et par heure, ce qui constitue, sur les dispositions précédentes, même au point de vue de la consommation, une amélioration notable.

On n'a relevé que 3 diagrammes à l'indicateur, et ils correspondent à un travail calculé de $5^{chx},265$, ce qui établit un chiffre très favorable $3,946 : 5,265 = 0,74$, pour le rendement au frein, du travail indiqué; ce rendement approche beaucoup, comme on le voit, du rendement correspondant des machines à vapeur de puissance équivalente.

Machine de 10 chevaux.

Cette machine était du type à deux cylindres horizontaux, avec manivelles dans le prolongement l'une de l'autre, l'un des pistons produisant l'alimentation pendant que l'autre recueille le travail dû à l'inflammation. Diamètres des cylindres, $0^{m},17$; course des pistons, $0^{m},34$.

En une heure la consommation de gaz s'est élevée à 7637^{lit} pour 9650 révolutions, ou à raison de 161 tours par minute, allure peut-être un peu trop vive.

Le travail n'a été mesuré qu'au frein : bras du levier, $1^{m},430$; charge, 26^{kg}; travail correspondant, $8^{chx},345$, ce qui fait ressortir la consommation du gaz à 915^{lit} par cheval et par heure.

Un jaugeage direct de l'eau d'alimentation porte la consommation par heure à 187^{lit}, introduits à 16°, et portés, au moment de la sortie, à $79^{\circ},5$, ce qui représente une différence de 1187^{cal} par cheval, soit environ le quart de la chaleur dégagée par la combustion.

Il est ainsi constaté que la consommation de gaz, par heure et par cheval, dans les nouvelles machines Otto, doit être estimée à 900^{lit} environ, et que ces machines donnent lieu à un fonctionnement de parfaite régularité, débarrassé du bruit insupportable des anciennes machines à cylindre vertical.

A la date de l'Exposition il avait été livré, à diverses industries, 1800 de ces machines à deux cylindres, de 1 à 8 chevaux, représentant un total de plus de 5000 chevaux vapeur.

MACHINE A VAPEUR DE MM. CARELS FRÈRES.

Cette machine Compound à quatre cylindres, système Sulzer, à soupapes équilibrées, était la plus puissante de l'Exposition, pendant toute la durée de laquelle elle a fait fonctionner 28 à 30 machines magnéto-électriques, entretenant plus de 100 lampes distribuées dans les diverses parties du Palais.

Pendant la durée de l'essai elle conduisait 28 machines et 94 lampes en moyenne; aussi n'a-t-elle pu développer toute sa puissance, qu'il a fallu réduire à 160 chevaux au lieu de 500.

La machine étant constamment utilisée, on n'a pu déterminer que sa puissance indiquée et sa consommation d'eau.

Quant au travail indiqué, il a été relevé au moyen de 50 diagrammes, pris sur les deux chambres de chacun des deux cylindres en fonction; les quatre indicateurs, système Richard, qui y ont été employés, avaient été tarés à l'avance avec le plus grand soin.

Quant à la vitesse de la machine, qui a été de $70^{t},15$ par minute, elle n'a varié, pendant toute la durée de l'essai, qu'entre des limites très restreintes; les vitesses de $70^{t},5$ et de $71^{t},0$ n'ont été observées chacune qu'une

seule fois, les autres déterminations ayant toutes indiqué 70 tours.

La pression moyenne résultant des diagrammes a été de $2^{kg},018$ dans le petit cylindre, et de $0^{kg},870$ dans le grand, ce qui, en tenant compte des diamètres et du volume de la tige du piston, revient à un effort total de 12061^{kg} pendant toute la durée de l'expérience.

A raison d'une course commune de $0^{m},900$ pour les pistons, la puissance indiquée s'élève ainsi à

$$12061^{kg} \times 0^{m},900 \times \frac{70,15}{60} : 75 = 169^{chx},22.$$

La machine était alimentée par une chaudière spéciale de l'installation de M. de Naeyer; l'eau dépensée, mesurée dans la bâche d'alimentation, s'est élevée à 2850^{lit}, dont 28^{lit} ont été condensés dans le tuyau de vapeur conduisant à la machine, ce qui, pour une durée totale de cent vingt-huit minutes, donne une consommation, par heure et par cheval indiqué, de

$$\frac{2850}{169,22} \times \frac{60}{128} = 7^{lit},88$$

ou

$$\frac{2828}{169,22} \times \frac{60}{128} = 7^{lit},82,$$

suivant que l'on compte ou que l'on déduit l'eau condensée dans le trajet.

Cette minime consommation est assurément fort remarquable, surtout pour le fonctionnement de la moitié de la machine seulement, et elle est d'ailleurs corroborée par plusieurs résultats d'expériences antérieures qui nous ont été communiqués.

Tous les diagrammes sont pour ainsi dire identiques et très satisfaisants.

Pour la chambre d'arrière du petit cylindre, l'échappement se fait à pression parfaitement constante, sauf pour la période de compression qui se trouve réglée d'une manière convenable; mais à l'admission on remarque un laminage très accusé de la vapeur lorsque la pression augmente dans le générateur. Dans la chambre d'avant le diagramme est absolument régulier sous ce rapport, sans jamais cesser de l'être dans la période d'échappement. La pression effective d'admission était fixée à $5^{kg},6$, et celle d'échappement différait très peu de 1^{kg}.

Pour le grand cylindre, les diagrammes sont à peu près identiques dans les deux chambres. L'introduction présente nécessairement dès l'origine une décroissance de pression à laquelle fait suite la continuation de la détente. La pression à l'entrée diffère peu de $0^{kg},6$, et le vide se maintient très exactement, autant qu'on peut l'estimer par les tracés, au-dessous de $0^{kg},2$. Il s'y produit également une compression bien réglée qui est parfaitement réussie.

Les conditions qui viennent d'être indiquées sont celles d'une admission de $0^{kg},25$ dans le petit cylindre, correspondant à une détente totale au douzième; la machine donnerait un travail indiqué de 340 chevaux dans ces conditions, et l'on voit facilement qu'en portant la pression à l'entrée à 7^{atm} et en diminuant un peu la détente, on arriverait à atteindre le chiffre nominal de 500 chevaux effectifs

Voici, d'ailleurs, quelques indications complémentaires sur les principales dimensions de cette belle machine.

Diamètre du petit cylindre.....		$0^{m},450$
— du grand cylindre.....		$0^{m},700$
— de la tige.....		$0^{m},065$
Course commune des pistons.....		$0^{m},900$
Section effective du petit cylindre.	à l'arrière .	1590^{cq}
	à l'avant...	1557

Section effective du grand cylindre....	3285
Diamètre des soupapes d'admission....	$0^m,076$
» » d'échappement.	$0^m,090$

Une machine des mêmes dimensions, mais avec un grand cylindre et un petit cylindre seulement, avait figuré à l'Exposition de Bruxelles en 1880, où elle avait donné lieu à des déterminations presque identiques.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages

INTRODUCTION 5

I. MÉTHODES EMPLOYÉES 6

Déterminations mécaniques 6

Installation des expériences. — Diagrammes obtenus au moyen d'indicateurs de pression. — Dynamomètres employés.

Déterminations électriques 9

Galvanomètre Deprez. — Électrodynamomètre Siemens. — Électromètre à cadrans. — Mesure de l'intensité. — Mesure de la chute de potentiel dans l'arc électrique. — Calcul de l'énergie consommée dans l'arc. — Mesure directe de l'énergie dépensée dans l'arc. — Marche des expériences.

Déterminations photométriques 19

Mode de procéder. — Définition de l'intensité moyenne sphérique. — Manière de la calculer dans les différents cas. — Lumières à arc voltaïque, à courants alternatifs. — Lumières à arc voltaïque, à courant continu. — Lumières à bougies. — Lumières à incandescence. — Tableaux I à VI donnant les calculs de l'intensité moyenne sphérique pour les différentes lumières. — Tableaux VII à X donnant les résultats des expériences photométriques faites à l'Exposition. — Planches I, II et III donnant la représentation graphique des résultats.

Note sur le mode de répartition de l'intensité lumineuse de la lampe Edison dans le plan horizontal, par M. HAGENBACH ... 44

II. RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LES DIFFÉRENTS MODES D'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE, ET OBSERVATIONS Y RELATIVES 47

Définition des termes employés.
Machines et lampes à arcs voltaïques, à courants continus ... 47

1. Machine Gramme et lampe de phare réglée à la main. — 2. Machine Jurgensen, alimentant un régulateur Serrin. — 3. Machine et lampe Maxim. — 4. Machine et foyer Siemens. — 5. Machine Siemens, alimentant deux foyers Siemens. — 6. Machine Burgin et trois lampes Crompton. — 7. Machine Gramme et trois lampes Gramme. — 8. Machine et cinq lampes Gramme. — 9. Machine et cinq lampes Siemens. — 10. Machine et dix lampes Weston. — 11. Machine et seize lampes Brush. — 12. Machine et quarante foyers Brush dans le Palais de l'Exposition. — 13. Machine et quarante foyers Brush à l'Opéra. — Tableau des expériences et des calculs sur les machines et les lampes à courant continu. — Résumé sur les lampes à arc voltaïque à courant continu. — Comparaison des rendements moyens suivant l'intensité des foyers.

Pages

Machines et régulateurs à courants alternatifs 66

14. Machine Meritens et lampe Serrin pour phare. — 15. Machine Meritens et cinq foyers Berjeot — 16. Machine et douze foyers Siemens. — Tableau des expériences et des calculs sur les machines et régulateurs à courants alternatifs.

Expériences sur les bougies électriques 71

17. Machine Debrun alimentant sept bougies Debrun. — 18. Machine Gramme et vingt bougies Jabloschkoff. — 19. Machine Meritens et vingt-cinq bougies Jabloschkoff. — 20. Machine Jamin alimentant trente-deux, quarante-huit et soixante bougies Jamin. — Tableau des expériences et des calculs sur les bougies électriques.

Expériences sur les lampes à incandescence 77

21. Lampe Maxim. — 22. Lampe Edison. — 23. Lampe Lane-Fox. — 24. Lampes Swan. — Tableau des expériences et des calculs sur les lampes à incandescence. — Comparaison entre les différentes séries d'expériences.

Comparaison des rendements dans les quatre systèmes de lumière électrique 88

III. Rapport de la sous-commission spéciale des lampes a incandescence 90

I. Description des lampes. — II. Mode d'observation. — III. Appareils employés. — IV. Résistance des lampes à froid. — V. Mesure du rendement : résultats des expériences; mode de calcul; résultats calculés. — VI. Conclusions.

IV. Expériences sur les piles secondaires de M. Faure, exécutées au Conservatoire des Arts et Métiers les 4, 5, 6, 7 et 9 janvier 1882 108

Tableau des observations faites pendant la période de charge. — Tableau des observations faites pendant la période de décharge. — Travail dépensé. — Calcul de l'intensité électrique. — Calcul du travail électrique. — Force électromotrice et résistance de la pile. — Travail électrique pendant la période de charge. — Travail électrique pendant la période de décharge. — Résumé des observations faites pendant la période de décharge. — Diagrammes. — Résistance des lampes. — Déterminations électriques. — Déterminations photométriques. — Conclusions.

V. Transport du travail mécanique 126

Note sur le dynamomètre de M. Von Hefner-Alteneck 141

VI. Expériences sur diverses machines motrices 145

Expériences sur les machines à gaz 145

Expériences sur la machine à vapeur de MM. Carels frères ... 147

8992 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

NOUVEL APPAREIL POUR LA LIQUÉFACTION DES GAZ. EMPLOI DES GAZ LIQUÉFIÉS POUR LA PRODUCTION DES BASSES TEMPÉRATURES;

PAR M. CAILLETET.

I. Les recherches de Nattereer et de Thilorier sur la liquéfaction du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique ont mis à la disposition des savants des sources de froid d'une grande puissance, qui ont permis à Faraday et à ses successeurs de réaliser d'importantes expériences qui n'avaient pu être tentées jusque-là.

Dans les nombreuses expériences que j'ai entreprises sur les gaz regardés comme permanents, j'ai dû recourir à l'emploi de très basses températures et étudier par suite les meilleurs procédés pour les obtenir.

On emploie généralement dans les laboratoires, comme sources de froids intenses, soit le mélange d'éther et d'acide carbonique neigeux, que l'on prépare au moyen de l'appareil de Thilorier, soit le protoxyde d'azote liquide qu'on obtient en aspirant le gaz préparé d'avance au moyen d'une pompe spéciale qui le condense ensuite dans des récipients métalliques d'une grande résistance.

La plupart des appareils à compression que j'ai expérimentés présentent des défauts qui peuvent se résumer ainsi :

1° Existence d'un espace nuisible entre le fond du corps de pompe et le piston ;

2° Aspiration d'air, qui se mélange au gaz condensé ;

3° Échauffement de l'appareil ;

4° Fonctionnement défectueux des soupapes.

J'ai dû étudier chacune de ces difficultés, et je me suis assuré qu'en faisant usage d'un piston solide on ne peut

l'amener au contact absolu du fond du corps de pompe, surtout dans un appareil qui doit comprimer des gaz à des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères.

En effet, les chocs qui résultent du mouvement des diverses pièces de la pompe tendent à les écarter et produisent bientôt un *espace nuisible* qui devient souvent un grave obstacle au fonctionnement régulier de l'appareil.

J'ai constaté également que les pistons qu'on emploie d'ordinaire ne s'opposent pas complètement à la rentrée de l'air qui tend à pénétrer dans le corps de pompe, et l'analyse des gaz comprimés m'a souvent montré qu'ils contenaient une notable proportion d'air mélangé.

L'échauffement des diverses pièces de la pompe apporte aussi un sérieux obstacle à la compression des gaz sous de fortes pressions; la chaleur qui se dégage altère rapidement et met hors d'usage les pistons et les pièces de cuir recouvertes d'une matière grasse.

J'ai pu reconnaître enfin que le mouvement de la soupape d'aspiration est rarement complet et que souvent elle reste adhérente à son siège sans obéir à la poussée du gaz, qui n'agit sur elle qu'avec une pression égale à celle de l'atmosphère.

II. La pompe que j'emploie depuis longtemps déjà [1] ne présente aucun des inconvénients que j'ai signalés : elle permet de condenser un volume de gaz aussi grand qu'on le veut sous des pressions qui peuvent s'élever à plusieurs centaines d'atmosphères.

L'appareil (*Pl. I, fig.* 1) se compose d'un bâti en fonte MM, qui porte à sa partie supérieure un arbre coudé faisant corps avec un volant muni d'une manivelle.

Le mouvement communiqué à l'arbre se transmet à la bielle F, dont l'extrémité inférieure est reliée au double balancier EE'. Grâce à cette disposition, le piston A reçoit

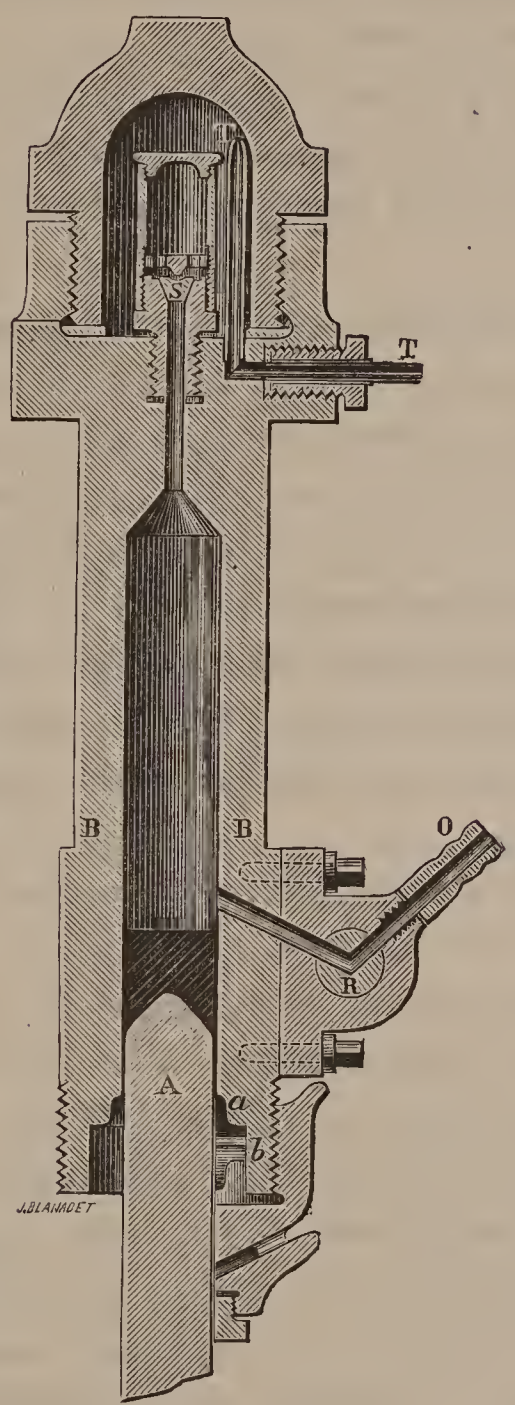
---

[1] Cet appareil a été construit par un habile ingénieur de Châtillon-sur-Seine, M. C. Courtois.

un mouvement rectiligne alternatif dans le cylindre BB (*fig.* 1).

Le piston A est en acier doux; il est recouvert d'une

Fig. 1.



couche de mercure [1] qui, en se mouvant dans le corps

[1] Regnault avait déjà fait construire un appareil compresseur dans lequel le mouvement de va-et-vient d'une colonne de mercure devait aspirer et comprimer le gaz. Cet appareil ne semble pas avoir donné des résultats avantageux.

de pompe, soulève, à chaque révolution du volant, la soupape conique en *ébonite* S et chasse devant lui les dernières traces de gaz comprimé ; deux cuirs emboutis *a*, *b*, placés au bas du corps de pompe, s'opposent à la rentrée de l'air au moment de l'aspiration et à sa sortie pendant la période de compression.

Une couche de mercure ou de glycérine contenue dans le godet circulaire qui entoure la base du corps de pompe permet de s'assurer du bon fonctionnement des cuirs emboutis.

Après bien des essais infructueux, je me suis décidé à supprimer la soupape d'aspiration et à la remplacer par un robinet R, qu'un système de cames (CC) ouvre au moment où le gaz, arrivant par le tube fixé au-dessus du robinet, a rempli le corps de pompe et ferme à l'instant précis où le piston commence son mouvement de bas en haut.

Le gaz, comprimé par l'intermédiaire de la couche de mercure, soulève la soupape S et se rend par un tube de cuivre flexible dans un réservoir en fer muni d'un robinet conique.

Lorsqu'on doit emmagasiner de grandes quantités de gaz condensés, il serait dangereux de se servir, comme réservoirs, de bouteilles en fer de grand diamètre ; pour les remplacer, j'ai fait construire par MM. Ducretet et Cie un faisceau de neuf tubes en cuivre (*Pl. I, fig.* 3) dont la capacité totale est d'environ 4^{lit} ; ces tubes, fermés à leurs extrémités, communiquent entre eux par des tubes de cuivre de petit diamètre, aa_1, aa ; un robinet à vis V ouvre et ferme l'orifice O, qui peut être mis en communication avec la pompe au moyen d'un tube métallique flexible.

L'ensemble de l'appareil pivote autour d'un axe B ; il est donc facile de l'incliner suivant les besoins de l'expérience.

Grâce à cette disposition, on peut conserver sans danger de grands volumes de gaz condensés : cet appareil peut,

en effet, supporter de très fortes pressions et, dans le cas où l'un des tubes viendrait à se briser, cette rupture n'amènerait qu'une simple déchirure sans projections ni éclats.

Enfin la mesure approchée de la pression du gaz comprimé est donnée par le manomètre métallique N.

J'ai éprouvé de sérieuses difficultés pour le graissage des pièces en mouvement au contact du mercure, car ce corps s'unit dans ces conditions aux graisses et aux huiles, en formant une masse presque solide. J'ai pu résoudre cette difficulté pratique en employant de la glycérine ou mieux encore de la *vaséline,* produit de la distillation des pétroles.

La pompe à compression que je viens de décrire peut être mise en mouvement par un moteur mécanique quelconque ou simplement par un homme qui, en n'exerçant qu'un faible effort sur la manivelle, condense facilement en une heure 400^{gr} à 500^{gr} d'acide carbonique. Dans ces conditions, le cylindre de l'appareil ne s'échauffe que de quelques degrés; si le travail devait être continué plus longtemps, on pourrait faire passer un courant d'eau dans l'espace ménagé à cet effet entre le bâti et le corps de pompe.

Liquéfaction de l'acide carbonique.

III. On prépare le gaz en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur du marbre blanc. L'ingénieux appareil continu de H. Sainte-Claire Deville rend dans ce cas de grands services. Le carbonate de chaux est placé dans un flacon de 10^{lit} à 15^{lit}, et repose sur une couche de verre concassé. L'acide chlorhydrique contenu dans un flacon de même dimension peut arriver au contact du marbre par un tube de caoutchouc qui réunit les tubulures inférieures des deux flacons.

En élevant le niveau de l'acide, on donne au gaz dégagé une pression suffisante pour lui faire traverser un flacon

laveur contenant une dissolution de bicarbonate de soude, puis deux flacons remplis de chlorure de calcium fondu.

Le gaz ainsi desséché est amené à la pompe par un tube de caoutchouc.

Lorsque l'acide chlorhydrique commence à être saturé, on doit en enlever une partie au moyen d'un siphon à robinet, et on le remplace par de l'acide neuf; sans cette précaution, le liquide aspiré par la pompe ne tarderait pas à pénétrer dans les flacons laveurs.

Dès que le gaz se dégage, on fait fonctionner la pompe, puis on ouvre le robinet à vis H placé à la partie supérieure du corps de pompe, afin de purger l'ensemble de l'appareil de l'air qu'il contient.

Il est bon de répéter plusieurs fois cette opération pour entraîner tout l'air qui s'oppose puissamment à la liquéfaction, ainsi que j'ai eu l'occasion de le montrer ([1]).

On refroidit ordinairement le récipient qui reçoit le gaz comprimé dans un mélange de glace et de sel marin, afin de faciliter la condensation; cela n'est cependant pas indispensable si l'on opère à une température peu supérieure à + 10° ou 15°.

Liquéfaction du protoxyde d'azote.

IV. Il serait dangereux d'aspirer directement le gaz dans l'appareil qui le produit, à cause des soubresauts résultant des variations de pression qu'éprouverait le nitrate d'ammoniaque porté à la température de sa décomposition. On doit donc préparer le gaz d'avance, et, dans le cas où on le recueille dans un gazomètre à eau, il est nécessaire d'opérer aussi vite que possible, afin d'éviter la dissolution du protoxyde d'azote et son mélange avec l'air que cède l'eau du gazomètre.

([1]) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 210.

A cet effet, on produit le gaz en employant deux ballons qui contiennent chacun 150^{gr} à 200^{gr} de nitrate d'ammoniaque desséché. En chauffant ces ballons sur des fourneaux à gaz, on peut régler à volonté la vitesse du dégagement qui s'opère sans danger et avec une régularité parfaite. Le gaz est lavé dans de l'acide sulfurique faible et dans une lessive de potasse, avant de se rendre au gazomètre. Dès que celui-ci est rempli, on se hâte de condenser le gaz en l'amenant à la pompe, après lui avoir fait traverser un flacon témoin contenant de l'acide sulfurique concentré, et deux flacons remplis de morceaux de potasse fondue.

La liquéfaction s'opère dans les mêmes conditions et sensiblement aux mêmes pressions que l'acide carbonique.

Liquéfaction de l'éthylène.

V. J'ai pensé qu'on pourrait obtenir un froid plus intense que celui produit par l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, en se servant d'éthylène condensé.

Ce gaz, liquéfié pour la première fois par Faraday, ne change d'état qu'à 45^{atm} à $+1^{\circ}$, tandis que l'acide carbonique se liquéfie à la même température sous 37^{atm} (1); de plus, son point critique est voisin de $+13^{\circ}$ et celui de l'acide carbonique correspond, ainsi qu'on le sait, à $+31^{\circ}$. Les expériences de Faraday avaient montré en outre que l'éthylène ne se solidifie pas aux plus basses températures observées; il y avait donc là un sérieux avantage, puisqu'on pouvait remplacer par un liquide transparent la neige

(1) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1224. J'ai indiqué dans les *Comptes rendus* les pressions qui correspondent à la liquéfaction de l'éthylène à diverses températures; ces nombres ne sont qu'approximatifs à cause de la difficulté de l'obtenir bien pur. Regnault avait déjà observé ce fait en étudiant la compressibilité de ce gaz. Depuis, M. Amagat a également comprimé l'éthylène en employant mon manomètre à azote et les autres appareils que j'ai fait connaître à l'Académie.

d'acide carbonique ou le protoxyde d'azote qui, en se congelant subitement, empêchent, par leur opacité, d'observer les corps qu'on y tient plongés.

L'éthylène que j'ai liquéfié contenait, outre des vapeurs d'éther, des quantités sensibles d'autres gaz difficilement condensables qui, en s'accumulant dans le réservoir métallique, faisaient souvent monter la pression jusqu'à 110^{atm}. Malgré ces mélanges gazeux, qu'il serait bien difficile d'éviter dans une préparation faite en grand, la condensation de l'éthylène n'offre aucune difficulté. J'ai obtenu souvent 200^{lit} ou 300^{lit} de ce gaz, en chauffant au bain de sable de grands ballons contenant un mélange de 1 partie d'alcool et 5 parties d'acide sulfurique concentré.

On empêche le liquide de se boursoufler dans les ballons en le mélangeant avec une forte proportion de sable préalablement chauffé au rouge, ainsi que Wöhler l'a montré, et l'on arrête l'opération dès que l'odeur de l'acide sulfureux se fait sentir.

Le gaz, avant d'être recueilli dans un gazomètre à eau, traverse deux flacons de ponce sulfurique et une dissolution de potasse caustique.

Enfin l'éthylène, avant d'être aspiré par la pompe, est desséché et purifié de nouveau par son passage dans des flacons d'acide sulfurique concentré qui sert en même temps à contrôler l'aspiration de l'appareil compresseur.

Procédés employés pour la production du froid au moyen des gaz liquéfiés.

VI. Dans les premiers essais que j'ai entrepris, j'ai pu constater qu'en lançant un jet d'acide carbonique liquéfié dans la boîte métallique très mince qu'on emploie dans les laboratoires pour solidifier ce corps, on ne recueille souvent que des traces d'acide neigeux et que, dans tous les cas où l'expérience réussit le mieux, on n'obtient qu'un poids

d'acide carbonique solide extrêmement faible, comparé à celui du gaz liquéfié.

Lorsqu'on veut extraire des réservoirs qui le contiennent le protoxyde d'azote, on éprouve une perte très grande qui peut même être complète, soit à cause de l'évaporation très rapide du liquide éminemment volatil, soit parce que les gouttelettes projetées avec violence sont rejetées du vase qui devait les contenir.

En opérant de la même manière avec l'éthylène, il est impossible de recueillir la plus petite quantité de liquide, malgré toutes les précautions prises.

Parmi les nombreux essais que j'ai tentés pour éviter ces pertes, je rapporterai seulement celui qui consiste à réunir, au moyen d'un tube métallique flexible et de petit diamètre, le réservoir qui contient les gaz condensés à une éprouvette en verre épais, fermée par un ajutage à vis. Le récipient métallique étant placé l'orifice en bas, il suffit d'ouvrir légèrement la vis conique pour permettre au liquide de distiller du récipient dans l'éprouvette refroidie à la température de l'ébullition du chlorure de méthyle. J'ai pu m'assurer bientôt que l'emploi de cet appareil n'est pas sans danger, car l'éprouvette en verre, qui avait résisté à une pression d'eau de plus de 120^{atm}, a subitement fait explosion, au moment où je la retirais du bain réfrigérant; j'ai remplacé cette éprouvette par un étui en cuivre, renfermant un tube de verre mince, séparé du métal par du coton cardé. Cette disposition donne de bons résultats pour recueillir le protoxyde d'azote, mais ne réussit qu'incomplètement avec l'éthylène, dont on ne peut obtenir ainsi que 2^{cc} ou 3^{cc}.

Je suis arrivé enfin à trouver un dispositif qui permet d'utiliser la totalité du liquide réfrigérant et de profiter en outre de l'abaissement de température produit par la détente du gaz non liquéfié. A cet effet, le récipient A qui contient le gaz condensé est immobilisé, l'orifice tourné en

bas, au moyen d'un support en fer qui permet de l'incliner à volonté au-dessus de l'appareil qu'on veut refroidir (*Pl. I, fig.* 2). A l'orifice du récipient est adapté, au moyen d'un écrou en ébonite, un tube en verre mince de 5^{mm} ou 6^{mm} de diamètre, recourbé à angle droit. Le corps à refroidir est placé dans une sorte de petite éprouvette en verre mince M, dont le bord est soudé concentriquement à un tube de plus grand diamètre.

L'espace compris entre les deux tubes contient une substance desséchante qui empêche l'humidité de l'air de se déposer sur l'éprouvette sous forme de givre opaque, ce qui enlèverait bientôt toute transparence à l'appareil.

Lorsqu'on ouvre lentement le robinet à vis du récipient, on constate que les gouttelettes liquides s'échappent avec une vitesse modérée, et que, grâce à la détente qu'elles subissent dans le tube de verre, elles peuvent être recueillies presque sans perte dans l'éprouvette.

Je n'ai pu encore, ainsi que j'en avais le projet, mesurer, au moyen d'un thermomètre à air, la température de l'éthylène, dans les conditions de mon expérience. Je n'ai pu me servir que d'un thermomètre en sulfure de carbone, construit avec le plus grand soin par M. Baudin. La graduation de cet appareil s'accorde de + 20° à — 25° avec celle d'un thermomètre étalon en alcool.

En projetant sur l'appareil en sulfure de carbone, placé dans l'éprouvette que j'ai décrite, un jet de protoxyde d'azote, il marque — 86°. En opérant avec l'éthylène, il marque — 107°.

VII. J'ai mis à profit le froid produit par l'éthylène pour étudier la condensation de l'oxygène, et j'ai observé que les effets résultant d'une diminution brusque de pression sur l'oxygène refroidi à une température d'au moins — 105° différaient complètement de ceux que j'avais précédemment observés en le refroidissant au moyen du protoxyde d'azote; à cette dernière température, l'oxygène

donne un léger brouillard qui disparaît au moment de la détente, tandis qu'avec le froid produit par l'éthylène on observe une ébullition tumultueuse qui persiste pendant un temps appréciable et ressemble à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidi. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube; je n'ai pu m'assurer si ce liquide préexiste ou s'il se forme au moment de la détente, car je n'ai pu voir le plan de séparation du gaz et du liquide. M. Andrews a, en effet, démontré que cette séparation ne peut être aperçue, lorsque le gaz condensé se trouve en contact avec sa vapeur à une température voisine de son point critique.

C'est aussi à l'aide de l'éthylène liquide, dans les conditions que j'ai décrites, que MM. Hautefeuille et Chappuis, complétant leurs belles recherches sur l'ozone, l'ont obtenu à l'état de pureté sous la forme d'une liquide bleu indigo ([1]).

En résumé, il est désormais facile de se procurer, avec l'appareil compresseur que je viens de décrire, des quantités aussi grandes qu'on le veut de gaz liquéfiés, dont l'emploi pourra se faire sans pertes sensibles, au moyen des procédés que j'ai fait connaître, on évite ainsi tous les transvasements, qui occasionnent la vaporisation d'une grande partie du liquide réfrigérant.

En projetant directement le jet liquide sur le corps à refroidir, on profite en outre du froid produit par la détente du gaz non liquéfié. En substituant enfin l'éthylène à l'acide carbonique ou au protoxyde d'azote, on obtient un abaissement de température qui n'avait pu être réalisé jusqu'à ce jour.

Pendant l'impression de cette Note, M. Wroblewski, professeur à l'Université de Cracovie, a annoncé à l'Académie, dans sa séance du 16 fé-

---

([1]) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 1249.

vrier 1883, qu'en employant l'éthylène dont il active l'évaporation au moyen du vide, ainsi que Nattereer l'avait fait autrefois pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, il a pu obtenir un abaissement de température de — 136° et liquéfier d'une manière complète l'oxygène et l'azote. M. Wroblewski rappelle qu'il s'est servi pour arriver à ces résultats de mes appareils et de mes procédés, qu'il a étudiés pendant son séjour à l'École Normale où il travaillait dans le Laboratoire de M. Debray pendant que j'y faisais les expériences qui sont rapportées dans cette Note.

SUR LES ACIDES AMIDÉS DE L'ACIDE α-OXYCAPROIQUE;

PAR M. E. DUVILLIER,
Docteur ès sciences physiques,
Professeur de Chimie à l'École des Sciences d'Alger.

Après avoir étudié les acides amidés des acides α-oxybutyrique et isooxyvalérique, j'ai cherché à produire les acides amidés de l'acide α-oxycaproïque.

Le seul acide amidé dérivé de l'acide α-caproïque, connu jusqu'à présent, est l'acide amido-α-caproïque. Cet acide est un homologue du glycocolle, de l'analine, de l'acide amido-α-butyrique, etc.

Hufner [1] a obtenu l'acide amido-α-caproïque en traitant par l'ammoniaque aqueuse, entre 120° et 130°, l'acide bromocaproïque préparé à l'aide de l'acide caproïque de fermentation. L'acide amido-α-caproïque cristallise en belles lamelles, dans les tubes où l'on fait la réaction. On l'obtient pur en traitant le produit par l'oxyde de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré, et faisant ensuite cristalliser. Hufner regarde cet acide amidé comme étant identique avec la leucine, corps très répandu dans l'organisme animal et dans l'organisme végétal, et qui se produit dans la putréfaction d'un grand nombre de substances

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. IV. p. 166; 1868.

azotées et lorsqu'on fait bouillir celles-ci avec de l'acide sulfurique étendu.

Je suis parvenu à produire deux acides amidés nouveaux dérivés de l'acide α-caproïque, l'acide méthylamido-α-caproïque et l'acide éthylamido-α-caproïque, en opérant comme je l'avais fait précédemment pour obtenir différents acides amidés des acides α-oxybutyrique et isooxyvalérique.

I. — Acide méthylamido-α-caproïque et ses dérivés.

On connaît plusieurs homologues de l'acide méthylamido-α-caproïque, qui sont la sarcosine ou acide méthylamido-acétique, l'acide méthylamido-α-propionique et l'acide méthylamido-α-butyrique.

La sarcosine a été obtenue par Liebig (1) en décomposant la créatine à l'ébullition par l'hydrate de baryte.

Volhardt (2) a effectué la synthèse de la sarcosine en faisant réagir en vase clos entre 120° et 150° le chloracétate d'éthyle et la méthylamine aqueuse.

L'acide méthylamido-α-propionique a été obtenu synthétiquement par Lindenberg (3) en traitant entre 120° et 130° l'α-chloropropionate d'éthyle par une solution aqueuse de méthylamine.

Enfin j'ai obtenu l'acide méthylamido-α-butyrique (4) en traitant en vase clos à 100° une solution aqueuse de méthylamine par l'acide bromo-α-butyrique.

C'est ce dernier procédé que j'ai suivi pour préparer l'acide méthylamido-α-caproïque.

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXII, p. 310; 1847.
(2) *Ibid.*, t. CXXIII, p. 261; 1862.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CXX, p. 244; 1875.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 188; 1880.

Acide méthylamido-α-caproïque

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH,CH^3)-CO,OH.$

Pour obtenir l'acide méthylamido-α-caproïque, j'ai fait réagir sur de la monométhylamine pure (préparée à l'aide de la diméthyloxamide) de l'acide α-bromo-caproïque (préparé avec de l'acide caproïque provenant d'une fermentation butyrique); il se forme du bromhydrate de méthylamine et de l'acide méthylamido-α-caproïque, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH,Br-CO,OH}_{\text{Acide bromocaproïque.}} + \underbrace{2,(AzH^2,CH^3)}_{\text{Méthylamine.}}$$

$$= \underbrace{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH,(AzH,CH^3)-CO,OH}_{\text{Acide méthylamido-α-caproïque.}}$$

$$+ \underbrace{AzH^2,CH^3,HBr}_{\text{Bromhydrate de méthylamine.}}$$

Pour effectuer cette opération, on ajoute lentement de l'acide bromo-caproïque (1^{mol}) à une solution aqueuse, concentrée de monométhylamine (2^{mol} à 3^{mol}). La réaction de l'acide bromo-α-caproïque sur la monométhylamine donne lieu à une forte élévation de température, aussi doit-on refroidir le mélange. Pour terminer la réaction, on chauffe le mélange à 100° en vase clos pendant dix heures environ.

La réaction terminée, on traite le produit par un excès de baryte en solution, de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine formé et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de la méthylamine, puis on précipite exactement la baryte par de l'acide sulfurique faible, on filtre pour séparer le sulfate de baryte et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop est formé principalement par du bromhydrate d'acide méthylamido-

α-caproïque, on l'étend d'eau, puis on traite la solution par du carbonate d'argent en léger excès, de manière à mettre l'acide amidé en liberté.

Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, pour séparer une petite quantité d'argent dissous. On filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à pellicule. Par refroidissement, l'acide amidé se dépose en petites lamelles qu'on sépare par pression. Les eaux mères évaporées presque à sec, puis traitées par l'alcool ordinaire bouillant, laissent cristalliser par refroidissement une nouvelle quantité du corps précédent, qu'on sépare par pression. Les eaux mères alcooliques par concentration fournissent encore une certaine quantité d'acide amidé ; finalement elles deviennent sirupeuses et refusent de cristalliser. On peut encore en retirer une petite quantité d'acide amidé en les additionnant de cinq à six fois leur volume d'éther ; l'acide amidé se précipite, on le sépare par pression.

Les différents dépôts d'acide méthylamido-α-caproïque sont alors repris par l'alcool bouillant ; par refroidissement la solution se prend en une masse de petites paillettes cristallines, qu'on sépare de l'eau mère par pression. On obtient finalement l'acide méthylamido-α-caproïque pur en le faisant cristalliser encore une fois dans l'alcool, pressant et lavant le produit pressé avec de l'éther.

Soumis à l'analyse, le corps ainsi préparé a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},301$ de ce produit après dessiccation à 110° fournirent $0^{gr},636$ d'acide carbonique et $0^{gr},292$ d'eau.

II. $0^{gr},613$ fournirent $51^{cc},5$ d'azote à 17° et sous la pression de 767^{mm}.

Ces nombres conduisent à la compression de l'acide méthylamido-α-caproïque.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^7.....	57,93	57,17	»
H^{15}.....	10,34	10,78	»
Az.....	9,66	»	9,83
O^2.....	22,07	»	»
	100,00		

L'acide méthylamido-α-caproïque est un corps blanc, cristallin et doux au toucher. Cet acide se dissout facilement dans l'eau; ainsi, à 11°, une partie de cet acide se dissout dans 9,8 parties d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en houppes d'aiguilles soyeuses rayonnées.

L'acide méthylamido-α-caproïque est peu soluble dans l'alcool froid; ainsi, à 13°, une partie de cet acide exige 43,7 parties d'alcool à 94 pour 100 pour se dissoudre. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en petites paillettes nacrées, cristallines, très légères. Il est insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse d'acide méthylamido-α-caproïque est neutre. Elle possède une saveur amère.

L'acide méthylamido-α-caproïque peut être chauffé à 110° sans s'altérer. Fortement chauffé, il se sublime sans fondre et sans noircir et se condense sous la forme d'une poudre blanche très légère; cependant il s'altère et dégage des vapeurs ammoniacales.

La solution aqueuse d'acide méthylamido-α-caproïque ne trouble pas le nitrate d'argent même à l'ébullition.

Le nitrate mercureux n'est troublé ni à froid, ni à chaud.

Le perchlorure de fer produit une coloration rouge intense à froid. A l'ébullition, il se forme un précipité brun jaunâtre.

Chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, CH^3)-CO, OH, HCl.$

Le chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque s'obtient en dissolvant l'acide méthylamido-α-caproïque dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, concentrant jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi des cristaux feuilletés, transparents, de chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'éther. Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Soumis à l'analyse, ils ont fourni les résultats suivants :

$0^{gr},639$ de ces cristaux fournirent $0^{gr},502$ de chlorure d'argent.

Ce qui correspond à la composition du chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque.

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	19,56	19,43

Chloroplatinate d'acide méthylamido-α-caproïque

$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, CH^3)-COOH, HCl]^2PtCl^4.$

Ce chloroplatinate d'acide méthylamido-α-caproïque s'obtient en mélangeant des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque et de chlorure de platine, ce dernier étant en léger excès, et en abandonnant le mélange dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient dans ces conditions des cristaux orangés groupés qu'on purifie par un lavage avec un mélange de 1 partie d'alcool absolu et de 4 parties d'éther sec.

Ces cristaux sont excessivement solubles dans l'eau et l'alcool, ils sont peu solubles dans l'éther.

Chauffés à 110°, ils fondent en éprouvant un commencement de décomposition.

Soumis à l'analyse : $0^{gr},370$ de ces cristaux séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique fournirent $0^{gr},0995$ de platine, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate d'acide méthylamido-α-caproïque.

	Calculé	Trouvé.
Pt.....	27,11	26,89

Chloroaurate d'acide méthylamido-α-caproïque

$CH^3CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, CH^3)-COOH, HCl, AuCl.$

Lorsqu'on mélange en quantités convenables des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide méthylamido-α-caproïque et de chlorure d'or, et qu'on abandonne le mélange dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient un sirop épais qui finit par donner des cristaux aiguillés d'un beau jaune d'or. Ces cristaux sont excessivement solubles dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther sec.

Sulfate d'acide méthylamido-α-caproïque

$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, CH^3)-COOH]^2SO^4H^2.$

Le sulfate d'acide méthylamido-α-caproïque s'obtient lorsqu'on dissout l'acide méthylamido-α-caproïque dans une quantité convenable d'acide sulfurique faible. La dissolution de l'acide amidé dans l'acide sulfurique étendu a lieu immédiatement à froid. Par concentration, on obtient un sirop qui, abandonné dans le vide, fournit une masse pâteuse. Cette masse se dissout très facilement dans l'alcool absolu et, par une addition convenable d'éther anhydre, la liqueur se trouble et le sulfate d'acide méthylamido-α-caproïque se précipite en flocons blancs.

Méthylamido-α-caproate cuivrique.

$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH,CH^3)-COO]^2Cu + 2H^2O$.

On obtient le sel de cuivre de l'acide méthylamido-α-caproïque en traitant à une douce chaleur une solution aqueuse de cet acide par un léger excès de carbonate de cuivre précipité; la liqueur prend immédiatement la belle couleur bleu foncé du sulfate de cuivre ammoniacal; après quelque temps de digestion au bain-marie, on filtre et l'on évapore jusqu'à ce qu'il se forme une légère pellicule cristalline à la surface du liquide. Par refroidissement, il se dépose un sel en petites écailles, qui, après dessiccation à l'air libre, est d'un bleu tendre.

Le méthylamido-α-caproate de cuivre est un sel très peu soluble dans l'eau froide, qui ne dissout que 8^{gr} à 10^{gr} de ce sel par litre; il est un peu plus soluble dans l'eau chaude. Ce sel se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur d'un beau bleu foncé.

Le méthylamido-α-caproate de cuivre perd facilement à 110° son eau de cristallisation; le sel desséché est d'un bleu plus foncé que le sel hydraté. Calciné à l'abri de l'air, il laisse un résidu de cuivre métallique très facilement oxydable.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},449$ de ce sel séché à 110° fournirent $0^{gr},779$ d'acide carbonique et $0^{gr},331$ d'eau.

II. $0^{gr},614$ de ce sel sec fournirent $41^{cc},5$ d'azote à 14°,5 et sous la pression de $760^{mm},5$.

III. $0^{gr},549$ fournirent $0^{gr},122$ d'oxyde de cuivre.

Ces nombres conduisent à la composition du méthylamido-α-caproate de cuivre anhydre.

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
C^{14}	47,81	47,31	»	»
H^{28}	7,97	8,19	»	»
Az^2	7,97	»	7,94	»
Cu.....	18,04	»	»	17,75
O^4.....	18,21	»	»	»
	100,00			

En outre, $0^{gr},779$ du sel, seulement séché à l'air, perdirent, à 110°, $0^{gr},070$ d'eau, ce qui correspond à 8,99 pour 100 d'eau de cristallisation; la théorie exige pour le méthylamido-α-caproate de cuivre renfermant 2^{mol} d'eau de cristallisation 9,29 pour 100 d'eau.

II. — Acide éthylamido-α-caproique et ses dérivés.

On connaît plusieurs homologues de l'acide éthylamido-α-caproïque: ce sont l'acide éthylamidoacétique et l'acide éthylamido-α-butyrique.

L'acide éthylamidoacétique ou éthylglycocolle a été obtenu par M. Heintz (1) en faisant réagir à l'ébullition un excès d'éthylamine sur de l'acide monochloracétique.

J'ai obtenu l'acide éthylamido-α-butyrique (2), en traitant en vase clos à 100° une solution aqueuse d'éthylamine par de l'acide α-bromobutyrique.

C'est ce dernier procédé que j'ai employé pour préparer l'acide éthylamido-α-caproïque.

Acide éthylamido-α-caproïque

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5)-COOH$.

Pour préparer l'acide éthylamido-α-caproïque, on fait réagir sur la mono-éthylamine pure (obtenue à l'aide de la

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 27; 1864.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XX, p. 196; 1880.

diéthyloxamide) de l'acide α-bromo-caproïque (préparé à l'aide de l'acide caproïque qui prend toujours naissance dans la fermentation butyrique). Il se forme du bromhydrate d'éthylamine et de l'acide éthylamido-α-caproïque; l'équation suivante exprime cette réaction :

$$\underbrace{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CHBr}_{\text{Acide bromocaproïque.}} - COOH + \underbrace{2(AzH^2, C^2H^5)}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$= \underbrace{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5)}_{\text{Acide éthylamido-α-caproïque.}} - COOH$$

$$+ \underbrace{AzH^2, C^2H^5, HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

Pour effectuer cette opération, on introduit lentement de l'acide bromo-α-caproïque (1^{mol}) dans une solution aqueuse concentrée de mono-éthylamine (2^{mol} à 3^{mol}). L'action de l'acide bromo-α-caproïque sur la mono-éthylamine donne naissance à une forte élévation de température; on termine la réaction en chauffant le mélange à 100° en vase clos pendant dix heures environ.

La réaction terminée, on ajoute au produit un excès de baryte caustique en solution, de manière à décomposer le bromhydrate d'éthylamine formé et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'éthylamine; puis on précipite exactement tout le baryum par de l'acide sulfurique faible, on filtre pour séparer le sulfate de baryte et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop, principalement formé par du bromhydrate d'acide éthylamido-α-caproïque, est alors étendu d'eau, et la solution traitée par du carbonate d'argent précipité de manière à mettre l'acide amidé en liberté. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, puis on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré pour séparer une petite quantité d'argent dissous. On filtre et l'on évapore

au bain-marie jusqu'à ce qu'un corps en croûtes cristallines apparaisse; après refroidissement, on sépare ce corps par pression; les eaux mères, concentrées, fournissent un nouveau dépôt. Les dernières eaux mères sont ensuite évaporées presque à sec et traitées par l'alcool ordinaire bouillant; par refroidissement, elles fournissent un magma cristallin, qu'on sépare par pression. La solution alcoolique, après plusieurs concentrations, finit par devenir sirupeuse et refuse de cristalliser. On l'additionne alors de 5 à 6 fois son volume d'éther, qui précipite encore un peu d'acide amidé qu'on sépare comme précédemment. On reprend alors, par l'alcool bouillant, les différents dépôts cristallins pour les purifier. Par refroidissement, la solution alcoolique se prend en un magma de paillettes cristallines; on les sépare de l'eau mère alcoolique par pression. L'acide éthylamido-α-caproïque s'obtient parfaitement pur, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, pressant et lavant le produit pressé avec de l'éther.

Soumis à l'analyse, l'acide amidé, ainsi préparé, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},309$ de ce corps, séché à 110°, fournirent $0^{gr},676$ d'acide carbonique et $0^{gr},3145$ d'eau.

II. $0^{gr},516$ fournirent 40^{cc} d'azote à 16° et sous 769^{mm} de pression.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthylamido-α-caproïque.

	Calculé.	Trouvé I.	Trouvé II.
C^8	60,38	59,66	»
H^{17}	10,69	11,30	»
Az	8,80	»	9,16
O^2	20,13	»	»
	100,00		

L'acide éthylamido-α-caproïque, obtenu par cristallisation dans l'alcool, est un corps blanc, cristallin, doux au toucher. Cet acide se dissout dans l'eau après un certain temps, car il n'est pas immédiatement mouillé par ce liquide. A 15°, une partie de cet acide se dissout dans 9,3 parties d'eau ; il n'est guère plus soluble dans l'eau bouillante.

L'acide éthylamido-α-caproïque est peu soluble dans l'alcool froid ; ainsi, à 13°, une partie de cet acide exige 63,5 parties d'alcool à 94 pour 100, pour se dissoudre, mais il se dissout beaucoup plus facilement dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par refroidissement, sous forme de petites paillettes nacrées très légères. Il est insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse de cet acide amidé est neutre et possède une saveur amère.

L'acide éthylamido-α-caproïque peut être chauffé à 110° sans s'altérer ; chauffé plus fortement, il se sublime sans fondre et sans noircir et se condense sous la forme d'une poudre très légère ; cependant il s'altère, dégage des vapeurs ammoniacales et répand une odeur particulière.

La solution d'acide éthylamido-α-caproïque ne trouble pas le nitrate d'argent, ni à froid ni à l'ébullition, même après une addition d'une goutte d'ammoniaque.

Le nitrate mercureux n'est troublé ni à froid ni à chaud.

Le perchlorure de fer produit une coloration rouge intense à froid ; à l'ébullition, il se forme un précipité brun jaunâtre.

Chlorhydrate d'acide éthylamido-α-caproïque

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5)-COOH, HCl.$

On obtient le chlorhydrate d'acide éthylamido-α-caproïque en dissolvant l'acide éthylamido-α-caproïque

dans une quantité convenable d'acide chlorhydrique étendu, concentrant jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Après un certain temps, on obtient des lamelles cristallines, difficilement séparables du sirop où elles ont pris naissance. Ce chlorhydrate d'acide amidé est excessivement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Chloroplatinate d'acide éthylamido-α-caproïque

$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5) — COOH, HCl]^2PtCl^4$.

Pour obtenir le chloroplatinate d'acide éthylamido-α-caproïque, on mélange des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide éthylamido-α-caproïque et le chlorure de platine, ce dernier sel étant en léger excès, puis on abandonne le mélange dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Après un certain temps, on obtient des cristaux orangés, prismatiques, groupés. On les purifie par un lavage avec un mélange de 4 parties d'éther anhydre et de 1 partie d'alcool absolu.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et l'alcool, ils sont peu solubles dans l'éther.

Chauffés à 110°, ils fondent en éprouvant un commencement de décomposition.

Soumis à l'analyse, $0^{gr},931$ de ce sel séché dans le vide laissèrent $0^{gr},246$ de platine; ce qui correspond à la composition du chloroplatinate d'acide éthylamido-α-caproïque.

	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	27,03	26,42

Chloroaurate d'acide éthylamido-α-caproïque

$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5) — COOH, HCl, AuCl^3$.

Lorsqu'on mélange, en quantités équivalentes, des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide éthylamido-

α-caproïque et de chlorure d'or, ce dernier sel étant en léger excès, et qu'on abandonne le mélange dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient un sirop très épais qui finit à la longue par donner naissance à une masse cristalline d'un beau jaune d'or. Ces cristaux sont très difficilement séparables de leur eau mère; ils sont très solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Sulfate d'acide éthylamido-α-caproïque

$$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5)-COOH]^2SO^4H^2.$$

Le sulfate d'acide éthylamido-α-caproïque s'obtient en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu (1^{mol}) de l'acide éthylamido-α-caproïque (2^{mol}). La dissolution de l'acide amidé se fait immédiatement à froid. Par concentration au bain-marie, on obtient un sirop épais qui, abandonné longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, fournit une masse pâteuse. Cette masse est très soluble dans l'alcool absolu. Une addition convenable d'éther anhydre à cette solution alcoolique en précipite le sulfate de l'acide amidé sous forme d'un précipité floconneux.

Éthylamido-α-caproate cuivrique

$$[CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH(AzH, C^2H^5)-COO]^2Cu.$$

Le sel de cuivre de l'acide éthylamido-α-caproïque s'obtient en traitant à une douce chaleur une solution aqueuse de cet acide amidé, par un excès de carbonate de cuivre précipité; la liqueur prend immédiatement une belle couleur bleu foncé, analogue à celle des sels doubles de cuivre et d'ammoniaque. Après quelque temps de digestion au bain-marie, on filtre, puis on évapore jusqu'à formation d'une pellicule cristalline à la surface du liquide. Après refroidissement, on sépare la croûte

cristalline, qui est d'une couleur lie de vin. On concentre et l'on obtient à chaud de nouvelles croûtes cristallines.

L'éthylamido-α-caproate de cuivre est un sel très peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que 8^{gr} à 10^{gr} par litre; il n'est pas plus soluble dans l'eau chaude; aussi il se dépose en croûtes cristallines pendant la concentration des liqueurs. Ce sel a une couleur lie de vin, et sa solution aqueuse possède une belle couleur bleu foncé. Il est soluble dans l'alcool, et la solution est également d'un bleu foncé magnifique. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Ce sel peut être chauffé à 110° sans s'altérer. Calciné à l'abri de l'air, il laisse un résidu de cuivre métallique, très facilement oxydable.

Soumis à l'analyse, ce sel a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},508$ de ce sel fournirent $0^{gr},932$ d'acide carbonique et $0^{gr},398$ d'eau.

II. $0^{gr},618$ fournirent $39^{cc},5$ d'azote à 15° et sous la pression de $750^{mm},7$.

III. $0^{gr},643$ fournirent, après calcination et oxydation, $0^{gr},135$ d'oxyde de cuivre.

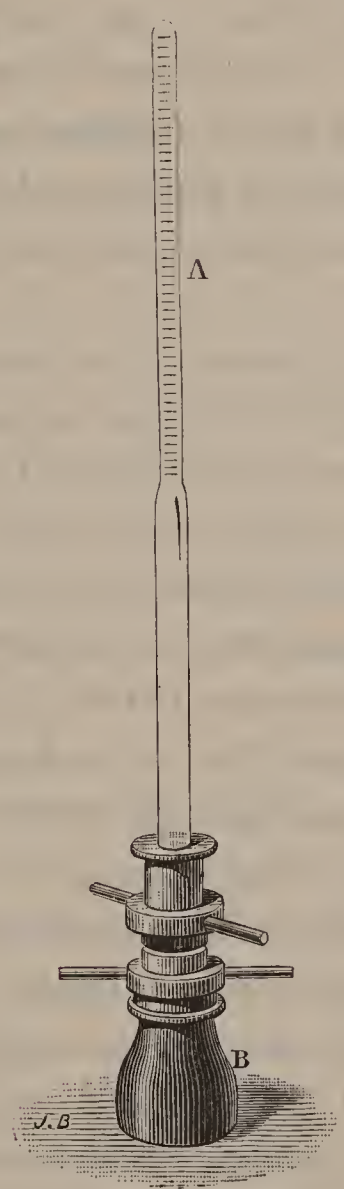
Ces nombres conduisent à la composition de l'éthylamido-α-caproate cuivrique anhydre.

		Trouvé		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{16}....	50,61	50,03	»	»
H^{32}....	8,43	8,71	»	»
Az^{2}....	7,38	»	7,38	»
Cu.....	16,71	»	»	16,77
O^{4}.....	16,87	»	»	»
	100,00			

SULFOCARBOMÈTRE GÉLIS.

Mode d'emploi.

L'appareil se compose d'une partie A munie d'un tube gradué et d'une partie B en forme de ballon, pouvant se visser l'une sur l'autre. L'orifice du ballon se ferme à volonté au moyen d'un clapet C.



Pour connaître la quantité de sulfure de carbone que renferme un sulfocarbonate, on pèse 50^{gr} de ce sulfocarbonate et on les verse dans la partie A. On remplit ensuite

la partie B avec une solution de bisulfite de soude à 35° (¹). On obture le ballon B au moyen du clapet et on le renverse pour le visser sur la partie A.

Il faut avoir à sa disposition un bassin rempli d'eau froide dans laquelle on plonge complètement, dans le sens de sa longueur, l'appareil hermétiquement fermé; puis on l'agite doucement en le tenant couché sous l'eau, de façon que la réaction, ralentie par le froid du liquide et ne se produisant que peu à peu dans l'appareil, n'ait pas lieu brusquement.

Lorsque le sulfocarbonate est complètement décoloré, on relève l'appareil, le tube gradué en haut. Le sulfure de carbone se rend à la partie supérieure et, si la séparation dure une demi-heure, on plonge le ballon B dans de l'eau portée graduellement à 40°, pour déterminer la séparation complète.

On mesure alors le nombre de centimètres cubes et de fractions de centimètre cube qu'occupe dans le tube gradué le sulfure de carbone. Quelquefois le sulfure de carbone séparé présente un aspect sirupeux dû à la présence d'un peu de soufre en excès dissous par lui; il n'y a pas lieu de tenir compte de ce fait. Cet accident léger ne modifie pas sensiblement le volume. On multiplie le chiffre trouvé par 1,27, densité du sulfure de carbone, et, en doublant le produit de cette multiplication, on obtient un chiffre représentant en centièmes le poids du sulfure de carbone contenu dans le sulfocarbonate examiné.

Il arrive que le sulfure de carbone entraîne avec lui des impuretés légères qui se trouvent au-dessous de lui et empêchent de voir où commence la colonne de sulfure de carbone. Dans ce cas, on renverse brusquement l'appareil, de façon à faire retomber le clapet, et l'on agite le sulfure de

---

(¹) Il est indispensable d'employer du bisulfite pur, saturé d'acide sulfureux et marquant 35° Baumé.

carbone avec le liquide, de façon à mouiller ces impuretés, et l'on recommence l'opération jusqu'à ce qu'elles se séparent et tombent au fond du ballon.

MESURE DES POTENTIELS EXPLOSIFS DANS DIFFÉRENTS MILIEUX;

PAR M. J.-B. BAILLE.

Dans un précédent travail (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, 1882), j'ai exposé la mesure des potentiels des corps électrisés capables de fournir une étincelle de longueur déterminée, dans l'air ordinaire, aux conditions ambiantes de température, de pression et d'humidité. J'ai, en outre, étudié l'influence que pouvait avoir la courbure de l'électrode sur la valeur du potentiel explosif. Je me propose aujourd'hui de compléter ces recherches et d'étudier les variations du potentiel avec la température, la pression ou la nature du milieu traversé par l'étincelle.

La méthode de mesure est la même que celle que j'ai employée dans le travail cité plus haut. Une étincelle négative jaillissait entre deux pôles, dont l'un était soigneusement relié au sol et l'autre communiquait avec une source d'électricité à haut potentiel (machine de Holtz à double rotation), et avec un grand disque attirant un des plateaux d'une balance très sensible; avec cette balance, munie d'anneaux de garde convenables, on pesait l'attraction P en grammes, d'un plan indéfini, sur un plateau de surface A (en centimètres carrés), à une distance D (en centimètres); ce qui donnait le potentiel V en unités électrostatiques C.G.S., d'après la formule connue

$V = D\sqrt{\frac{8\pi g P}{A}}$. De plus, l'étincelle était suffisamment condensée pour jaillir toutes les quatre ou cinq secondes environ.

Pour apprécier l'influence du milieu traversé, je faisais jaillir l'étincelle dans un espace clos, à l'intérieur d'un cylindre de laiton de 10^c de diamètre et de 20^c de hauteur, hermétiquement fermé par deux bases planes métalliques. On pouvait voir à l'intérieur du cylindre au moyen de deux fenêtres symétriques, munies de glaces mastiquées et de grillages intérieurs pour ne pas interrompre la surface métallique enveloppante. Deux sphères de 3^c de diamètre formaient les pôles entre lesquels jaillissait l'étincelle : l'une fixe, isolée du bâti et électrisée; l'autre mobile, portée par une vis micrométrique et reliée au sol. On pouvait ainsi établir la distance explosive δ sans ouvrir le cylindre.

1° *Influence de l'enveloppe.* — Il faut d'abord apprécier l'effet de cette enveloppe métallique sur le potentiel explosif.

J'ai déjà indiqué dans le travail précédent que la présence d'une enveloppe métallique étroite et reliée au sol a pour effet de diminuer notablement la longueur de l'étincelle limite d'une machine. Mais il s'agit ici de savoir si cet effet est sensible sur la valeur même du potentiel explosif.

La plupart des observateurs qui ont déjà travaillé sur ce sujet se sont contentés de faire jaillir l'étincelle au milieu d'un ballon de verre bien clos (Harris, Masson, etc.). On ne pourrait obtenir ainsi que des résultats peu précis, la surface intérieure du vase de verre se tapissant plus ou moins rapidement d'une couche électrique, dont l'influence n'est pas négligeable.

Pour apprécier aussi exactement que possible les effets de l'enveloppe sur la valeur numérique du potentiel explosif, j'ai dressé le Tableau suivant.

La première colonne δ indique la distance explosive, mesurée par la vis micrométrique entre les deux sphères de 3^c de diamètre, pôles de l'étincelle.

La deuxième colonne indique les potentiels V, trouvés à l'air libre et déjà rapportés dans le Mémoire indiqué, les nombres de cette colonne devant servir de comparaison pour les valeurs diverses du potentiel correspondant à une même distance explosive.

La troisième colonne renferme les potentiels V, mesurés à l'intérieur du cylindre métallique. Le nombre trouvé est notablement plus grand que le précédent.

Je dois faire remarquer ici que l'étincelle, jaillissant dans un espace fermé, échauffe et électrise l'air d'autant plus facilement que cette étincelle est plus condensée : il est donc utile, non pas d'augmenter le condensateur, mais de rendre les étincelles plus rares par une mise au sol de longue durée, afin de laisser aux molécules d'air le temps de se refroidir et de perdre leur électrisation.

La quatrième colonne du Tableau contient le potentiel mesuré dans un vase de verre isolé. En tenant compte de la remarque précédente, on comprend qu'il doit y avoir une différence d'attraction très grande suivant que la mesure s'applique à la première étincelle, ou aux étincelles suivantes, même lorsque ces dernières sont peu rapides. C'est ce qu'indiquent la quatrième et la cinquième colonnes du Tableau, se rapportant à une étincelle jaillissant après un repos de plusieurs minutes, ou à une étincelle jaillissant toutes les quatre secondes environ.

On voit que le potentiel, donnant la première étincelle, arrive à être beaucoup plus fort que celui des étincelles successives, et, de plus, que le potentiel mesuré dans une enveloppe de verre est plus fort que dans un cylindre métallique pour une même distance δ.

La dernière contient le potentiel mesuré dans le vase de verre, entouré d'une feuille d'étain reliée au sol. Cette

disposition avait pour effet d'augmenter la capacité intérieure du vase de verre et, par conséquent, de diminuer les effets d'influence. Aussi les nombres de cette colonne se rapprochent-ils sensiblement de ceux trouvés à l'air libre. Mais l'observation est moins régulière et plus pénible que dans une enveloppe métallique, la paroi intérieure isolante se tapissant encore plus ou moins vite d'une couche d'électricité.

$$V = 25,30\sqrt{P}.$$

δ	AIR LIBRE.	CYLINDRE métallique.	CYLINDRE DE VERRE.		CYLINCRE de verre entouré d'étain.
			1re étincelle.	Étincelles suivantes.	
c 0,05	9,18	10,65	14,52	12,88	10,07
0,10	14,99	20,14	23,98	22,64	19,76
0,15	20,47	28,61	33,19	32,49	27,12
0,20	25,95	35,57	40,86	39,47	35,29
0,25	31,33	43,82	49,34	44,53	42,50
0,30	36,59	49,98	53,13	48,58	49,70
0,35	41,47	L'étincelle ne jaillit plus au delà de 0,30.	59,43	50,85	55,96
0,40	45,89		Limite de l'étincelle condensée.		62,12

2° *Influence de l'humidité.* — Il résulte de ce qui précède que le potentiel mesuré dans une enveloppe métallique est notablement plus fort que lorsqu'on le mesure à l'air libre.

Mais cette augmentation peut être attribuée, soit à la présence de l'enveloppe conductrice reliée au sol, soit à ce que le milieu traversé par l'étincelle est mieux desséché qu'il ne peut l'être à l'air libre.

Pour me rendre compte de l'influence de l'humidité, j'ai fait la série des mesures suivantes.

L'enveloppe métallique étant remplie :

1° D'air aussi complètement sec qu'on peut l'avoir, par les simples procédés ordinaires (vide sur l'acide sulfurique, chaux vive dans l'appareil, etc.);

2° D'air ambiant non desséché ;

3° D'air complètement saturé d'humidité.

Il est à remarquer que, dans ce dernier cas, l'appareil ne donne que des étincelles faibles et la limite arrive très rapidement, car les pièces d'ébonite employées comme isolants se couvraient d'une couche d'humidité.

δ.	AIR LIBRE.	CYLINDRE MÉTALLIQUE.		
		Air sec.	Air ordinaire.	Air saturé.
0,05	9,18	10,65	9,46	7,00
0,10	14,99	20,14	15,38	10,01
0,15	20,47	28,61	20,97	"
0,20	25,95	35,57	26,87	"
0,25	31,33	43,82	32,40	"

Ce Tableau montre bien que, à mesure que l'air devient plus humide, les potentiels explosifs diminuent rapidement.

Les étincelles, jaillissant au milieu d'une enveloppe métallique, correspondent donc à des potentiels plus élevés que lorsqu'elles jaillissent à l'air libre. Une grande partie de cette augmentation doit être attribuée à une dessiccation plus parfaite de l'atmosphère traversée; mais, en outre, la présence de l'enveloppe métallique seule a pour effet d'accroître légèrement le potentiel explosif. Ce résultat ne pouvait pas être prévu d'avance : la capacité des sphères, pôles de l'étincelle, augmente bien, il est vrai, par l'influence des corps métalliques, mais on ne sait pas comment varie la charge dans ces conditions.

3° *Influence de la pression.* — M. Harris, puis M. Masson (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXX, 3e série) ont énoncé que la distance explosive, sensiblement proportionnelle au potentiel, varie en raison inverse de la pression de l'atmosphère traversée, c'est-à-dire que, pour chaque distance explosive, le potentiel V est proportionnel à la pression H.

D'autres observateurs, M. Knochenhauer (*Pogg. Annalen,* t. LVIII), puis MM. Wiedmann et Ruhlmann (*Pogg. Annalen,* t. CXLVII), en considérant des pressions très petites, ont de même montré que le rapport de la charge ou du potentiel à la pression diminue d'abord à mesure que la pression augmente, et tend à devenir constant pour une pression suffisamment grande.

Pour vérifier ces résultats, j'établissais une pression constante H (évaluée en centimètres de mercure) dans l'enveloppe métallique et je mesurais le potentiel explosif, comme à l'ordinaire. J'ai ainsi dressé le Tableau suivant :

H.	$\delta = 0,05$.		$\delta = 0,10$.		$\delta = 0,15$.		$\delta = 0,20$.		$\delta = 0,25$.	
	V.	$\frac{V}{H}$.	V.	$\frac{V}{H}$.	V.	$\frac{V}{H}$.	V.	$\frac{V}{H}$.	V.	$\frac{V}{H}$.
125,5	25,10	0,20	43,93	0,35	50,20	0,40	Limite de l'étincelle dans l'appareil.			
115,5	22,00	19	41,42	36	45,05	39				
105,5	17,94	17	36,31	34	42,15	40				
95,5	15,28	16	31,90	33	37,70	39	49,77	0,52	55,13	0,57
85,5	14,29	17	24,57	29	33,93	40	44,02	51	52,14	61
75,5	10,65	14	20,14	27	28,61	38	35,57	47	43,82	58
65,5	9,79	15	18,75	29	22,69	35	27,83	43	37,17	57
55,5	Étincelle continue. La condensation n'est plus possible.		15,69	28	19,76	35	25,02	45	28,92	52
45,5			13,65	30	16,37	36	21,45	47	22,90	50
35,5			Limite.		14,29	40	18,11	51	20,01	56
25,5					Limite.		11,31	44	13,61	54

Il résulte des nombres trouvés que le rapport $\frac{V}{H}$ du potentiel à la pression reste sensiblement constant pour chaque distance particulière δ.

4° *Influence de la température.* — On sait depuis longtemps que les étincelles jaillissent plus facilement et sont plus longues, entre deux corps à potentiels constants, dans une atmosphère éehauffée que dans une atmosphère froide. M. Harris avait même admis que la diminution de la

charge électrique provenait de la diminution de la masse traversée.

Pour me rendre compte de ce fait, j'ai dressé le Tableau suivant des potentiels :

δ.	$t = 20°$.			$t = 50°$.			$t = 75°$.		
	V.	$V(1+\alpha t)$.	$V(1+\alpha t^2)$.	V.	$V(1+\alpha t)$.	$V(1+\alpha t^2)$.	V.	$V(1+\alpha t)$.	$V)1+\alpha t^2)$
0,05	13,51	14,50	15,56	11,31	13,38	15,83	9,77	12,45	15,87
0,10	22,04	23,65	25,38	17,91	21,19	25,07	12,98	17,82	22,71
0,15	29,47	31,63	33,95	25,93	30,67	36,28	20,58	26,23	33,43
0,20	37,09	39,80	42,71	31,73	37,53	44,40	24,37	31,05	39,57
0,25	43,95	47,16	50,65	34,84	41,25	48,75	27,80	35,44	45,17

Dans les conditions de l'expérience, le potentiel est proportionnel à la charge, car la capacité reste constante. Si donc le fait énoncé par M. Harris était exact, les produits $V(1+\alpha t)$ devraient être constants pour une même distance explosive, puisque ces produits sont proportionnels à la densité de l'air traversé.

On peut s'assurer que les produits vont en décroissant d'une manière continue, à mesure que la température augmente.

Donc la diminution de la masse traversée ne suffit pas à expliquer la décroissance du potentiel, et une masse d'air échauffée maintient un potentiel plus petit, pour une même distance explosive, que la même masse froide.

Mais, en faisant les produits $V(1+\alpha t)^2$, on voit que ce produit est à très peu près constant pour une même distance explosive δ; les erreurs, qui ne sont pas toujours

négligeables, peuvent être attribuées en grande partie à l'observation elle-même, car il était difficile, dans mon appareil, de maintenir la température constante dans toute la masse d'air pendant un assez long temps.

Il est à remarquer que ces erreurs deviennent plus sensibles pour de plus grandes distances explosives et des températures plus élevées.

La fonction qui lie le potentiel à la température est donc plus compliquée que celle que j'indique; et la relation $V(1+\alpha t)^2 = K$ ne doit être considérée que comme une première approximation, suffisante dans la plupart des cas.

Je rappellerai que M. Edm. Becquerel a démontré que les gaz acquièrent, à la température rouge, une conductibilité comparable à celle des liquides et des solides, c'est-à-dire qu'à cette limite le potentiel électrostatique du corps électrisé est infiniment petit, fait qui exige une décroissance plus rapide que la loi de M. Harris.

5° *Influence de la nature du gaz.* — Faraday a étudié, par la méthode des dérivations, la *résistance spécifique* des gaz, c'est-à-dire le rapport entre les distances explosives équivalentes dans un gaz et dans l'air, toutes choses égales d'ailleurs.

Cette méthode que j'ai décrite dans le travail déjà cité (n° III) ne peut pas donner de bons résultats. La disposition expérimentale de Faraday présentait de plus cet inconvénient, qu'une des étincelles jaillissait dans l'air libre et l'autre dans une cloche de verre. Aussi a-t-il trouvé des nombres généralement trop forts, ce qui devait arriver, puisque les potentiels étaient mesurés dans une enveloppe isolante. Il a même trouvé des nombres variables, suivant que l'étincelle jaillissait du pôle positif ou du pôle négatif.

J'ai effectué les mêmes déterminations par la méthode des mesures des potentiels. J'ai enfermé divers gaz dans l'enveloppe cylindrique. Les gaz étant préparés et suffisamment desséchés hors de l'appareil à étincelles, la mesure n'offrait aucune difficulté.

L'étincelle, jaillissant dans le gaz, présentait les caractères ordinaires que je vais rappeler au fur et à mesure.

1° *Air.* — La décharge est blanche, violacée et sonore. Dans l'appareil tel qu'il était disposé, la distance explosive maximum que je pouvais obtenir est $0^c,30$.

2° *Chlore.* — L'étincelle est verdâtre et crépitante. En prenant le rapport des potentiels obtenus pour les étincelles dans le chlore et dans l'air, on obtient un nombre sensiblement constant. Comme la capacité des pôles sphériques n'a pas varié, ce rapport des potentiels est le même que celui des charges nécessaires pour déterminer l'explosion. Ce rapport peut donc être pris comme mesure du pouvoir isolant du chlore, par rapport à celui de l'air. On trouve pour le chlore 0,85.

3° *Gaz d'éclairage.* — L'étincelle est rougeâtre et à peine sonore, la limite est notablement reculée, et la condensation ne commence sûrement qu'à une distance explosive, 10^c. Avant cette distance, l'étincelle est très rapide. Le pouvoir isolant est 0,60. Faraday avait trouvé 0,71 et 0,83, mais la composition du gaz d'éclairage n'était peut-être pas la même.

4° *Hydrogène.* — Les circonstances sont les mêmes que pour le gaz d'éclairage, plus accentuées peut-être. Le pouvoir isolant est constant et égal à 0,50, Faraday ayant trouvé 0,53 (pôle +) et 0,43 (pôle —).

Je me suis servi de cette circonstance remarquable du pouvoir isolant de l'hydrogène pour calculer les potentiels explosifs que je n'avais pas pu obtenir directement dans l'air (ce sont les nombres suivis de?). Ils permettent de prolonger le calcul du pouvoir isolant pour les autres gaz, et l'on peut s'assurer que ce pouvoir reste bien constant, quelle que soit la distance explosive δ.

5° *Acide carbonique.* — L'étincelle est blanche, peu lumineuse et on l'entend à peine.

L'observation est très pénible et n'a donné aucun bon résultat. Pendant qu'on mesure l'attraction, au moment

des étincelles, on voit cette attraction augmenter ou diminuer brusquement sans cause apparente et dans des limites très étendues : ainsi, pour la distance $\delta = 0,25$, j'ai obtenu, pour le potentiel V, des nombres compris entre les limites 63,5 et 35,6, presque au même instant et sans qu'aucune circonstance permît de rejeter l'une ou l'autre de ces valeurs. J'attribue ces perturbations rapides aux décompositions et recompositions partielles du gaz sous l'action des étincelles; ces actions chimiques étaient, en outre, accompagnées de réchauffement et de refroidissement subit, et l'ensemble de ces effets enlevait toute précision aux mesures.

Ces perturbations n'ont pu être évitées par aucun moyen. Elles avaient lieu aussi bien avec l'électricité positive qu'avec la négative, que l'étincelle fût ordinaire ou qu'elle fût condensée. Je suis parvenu à les diminuer, mais non à les éteindre tout à fait, en faisant passer un courant de gaz assez lent dans tout l'appareil, pendant l'observation, et en ne faisant jaillir qu'une étincelle non condensée à de longs intervalles. L'observation a duré ainsi très longtemps. Je me suis borné à une approximation inférieure à celle des autres observations, et, malgré ces précautions, les résultats ont été très médiocres.

Les nombres inscrits sur le Tableau sont la moyenne de deux séries assez concordantes entre elles, faites à plusieurs jours d'intervalles. Le pouvoir isolant de l'acide carbonique ne peut pas se déduire avec quelque sûreté de ces observations; il paraît cependant diminuer rapidement, à mesure que le potentiel augmente, et cette décroissance systématique ne provient pas de ce que, le potentiel augmentant d'une manière continue du commencement à la fin de la série, le gaz était soumis à des étincelles de plus en plus fortes et s'altérait de plus en plus : les deux séries ont présenté la même particularité, bien qu'elles aient été faites l'une en augmentant, l'autre en diminuant la valeur de δ.

Les autres observateurs n'ont pas trouvé des résultats très concordants pour l'acide carbonique (Faraday, 0,93, Masson, 1,13).

6° *Acide chorhydrique.* — L'étincelle est bruyante et verdâtre. L'observation a été également très pénible, et les perturbations présentées ont été analogues à celles de l'acide carbonique, mais moins grandes. Le pouvoir isolant paraît encore diminuer, à mesure que le potentiel augmente. Faraday a trouvé les nombres 1,59 et 1,14.

δ.	AIR.	HYDROGÈNE.		GAZ d'éclairage.		CHLORE.		ACIDE chlorhydrique.		ACIDE carbonique.	
0,05	10,65	6,00	0,57	6,54	0,61	9,29	0,87	17,0	1,59	17,7	1,66
10	20,14	9,77	49	11,71	59	16,95	85	33,4	1,66	33,6	1,67
15	28,61	13,84	49	17,05	60	25,11	88	44,8	1,57	38,9	1,36
20	35,57	17,43	49	22,16	62	30,36	85	52,1	1,47	44,1	1,24
25	43,82	21,33	49	27,12	62	35,90	83	59,2	1,35	45,7	1,04
30	49,28	24,61	50	29,91	60	40,94	84	"	"	46,3	0,94
35	57,08?	28,54	"	33,57	59	46,30	81	"	"	49,0	0,86
40	65,38?	32,69	"	37,95	58	"	"	"	"	49,8	0,76
45	69,94?	34,97	"	40,78	59	"	"	"	"	50,4	0,72
50	76,06?	38,03	"	46,05	60	"	"	"	"	"	"
Pouvoir isolant.	1	"	0,50	"	0,59	"	0,85	"	"	"	"

Il est à remarquer que, dans le Tableau précédent, le

pouvoir isolant, pris pour la petite distance $\delta = 0^m,05$, donne pour tous les gaz étudiés un résultat plus fort que la moyenne, c'est-à-dire que les gaz isolent beaucoup mieux les petites charges que les grandes, résultat que l'on connaissait déjà.

Étincelles dans les liquides. — M. Masson [*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX (1850)] a comparé le pouvoir isolant des liquides avec le pouvoir isolant de l'air par la méthode des étincelles équivalentes. Cette méthode, discutable pour l'air, ne peut donner aucun résultat précis lorsqu'elle est appliquée aux liquides.

Les liquides très isolants, dans lesquels l'étincelle peut jaillir, tels que l'essence de térébenthine, les différentes huiles, etc., perdent rapidement, sous l'action de l'électricité, toute homogénéité. Il y a décomposition partielle, échauffement de certaines parties, etc. La masse liquide est bouleversée avant la décharge. Il s'établit des courants liquides très intenses, sans aucun sens déterminé; le liquide grimpe avec force le long des tiges métalliques, et souvent la décharge est accompagnée d'une explosion, projetant au loin la masse liquide. On comprend qu'avec tous ces phénomènes accessoires les couches électriques ne soient pas en équilibre stable.

Les liquides conducteurs, tels que l'eau, l'alcool, etc., présentent des phénomènes analogues, mais beaucoup moins intenses, et les nombres trouvés sont affectés par une foule de circonstances, telles que la profondeur des conducteurs, le rapprochement des parois, etc.

Je ne donne aucun des nombres que j'ai trouvés; ils ne présentent pas entre eux assez de concordance pour qu'on puisse en tirer des indications intéressantes.

RAPPORT SUR LE PRIX CUVIER;

PAR M. ÉMILE BLANCHARD.

Séance publique annuelle du 2 avril 1883.

C'est à d'illustres naturalistes étrangers que le prix Cuvier a été attribué dans la plupart des circonstances. En le décernant, pour l'année 1882, à M. Oswald Heer, l'éminent professeur de l'Université de Zurich, Correspondant de l'Académie dans la Section de Botanique, la tradition ne sera point interrompue.

M. O. Heer a puissamment contribué aux progrès de la Paléontologie végétale. A la Paléontologie des Insectes, il a donné les plus belles œuvres qui aient encore été produites. Depuis Cuvier, jamais paléontologiste ne fut mieux préparé, par des connaissances profondes des formes vivantes, à déterminer avec rigueur les caractères des espèces fossiles. Au début de sa carrière scientifique, M. Oswald Heer entreprend sur les Insectes de la Suisse des recherches qui deviennent les sujets de plusieurs Mémoires dont le premier date de l'année 1834. C'est après ces études qu'il traite en maître des Insectes fossiles recueillis en divers gisements et fait ressortir la preuve que ces restes fournissent les meilleures indications sur le climat et sur l'ensemble des conditions de la vie aux époques géologiques.

Le professeur de Zurich porte l'investigation sur les végétaux fossiles et, dans cette voie, il obtient de brillants succès. L'étude de la *Flore tertiaire de la Suisse* répand une lumière inattendue sur l'état du sol de l'Europe centrale à une époque lointaine. Le champ s'agrandit avec la publication d'une *Flore du pays tertiaire,* où les

comparaisons, s'étendant à toute la végétation connue d'une grande période géologique, jettent de nouvelles clartés sur les différences entre le monde ancien et le monde actuel.

Un exemple va permettre de montrer en son jour un des résultats de l'observation très parfaite des vestiges de la flore et de la faune exhumés sur un espace restreint. Le célèbre gisement d'OEningen, en Suisse, a livré une multitude d'empreintes végétales et des milliers d'empreintes d'Insectes de tous les ordres; — près de 850 espèces ont été reconnues. Aussi est-ce avec un rare bonheur que M. Oswald Heer parvient à faire le Tableau presque vivant d'un petit territoire de l'Europe centrale pendant l'âge tertiaire.

La forêt miocène d'OEningen descend jusqu'au rivage d'un grand lac. Là, se pressent les Chênes, les Hêtres, les Érables, les Peupliers d'aspect tout semblable à celui de nos arbres actuels. Les Pins abondent; mais à de telles essences sont mêlés des végétaux qui ne se rencontrent plus de nos jours qu'en d'autres parties du globe : des Myricas, des Sumacs, des Lauriers, des Cannelliers, des Plaqueminiers (*Diospyros*), des Sapindées, les arbres magnifiques qui composent le genre *Podogonium*. Au milieu des clairières s'agitent sur les fleurs des Abeilles, des Bourdons, les jolies Mouches tachetées de jaune qu'on nomme des *Syrphes* et se posent des Papillons [1]. Des espèces du groupe des Cétoines (*Trichius* et *Valgus*) sortent du tronc des Bouleaux et des Saules comme celles de l'Europe moderne. Des Saperdes taraudent les Peupliers. Les Pins sont dévorés par des Buprestes et des Charançons. Sur une vigne particulière brillent des Rhynchites analogues à ceux

---

[1] Diverses empreintes de papillons plus ou moins voisins d'espèces actuellement vivantes ont été trouvées dans les dépôts tertiaires (*voir* S.-H. Scudder, *Fosil Butterflies;* 1878.

qui parfois dévastent nos vignobles. Sur les Frênes, chantent des Cigales ; une Cantharide en ronge le feuillage. Des Fourmis et des Termites minent les vieux troncs. Il y a des Ombellifères dans la forêt d'OEningen, et les Charançons qui les attaquent ont été retrouvés. Les Libellules rasent la surface des eaux, et sur les rives du lac se dressent des Roseaux où l'on aperçoit des entailles faites par les Chrysomèles. Une Massette bien pareille à la Massette de nos étangs est également creusée par un Charançon du genre des Lixes. De nombreuses petites Mouches attestent la présence des Champignons en maint endroit de la forêt miocène.

Dans les eaux, nagent des Dytiques, des Hydrophiles, des Corizes, comme on en voit toujours dans nos mares et dans nos ruisseaux, et des Bélostomes, comme on n'en voit plus que dans les pays où règne une température assez chaude. Ainsi, avec une foule d'Insectes analogues à ceux qui existent encore en Europe, se trouvent confondues des espèces dont les types dans le monde actuel ne sont représentés qu'en Afrique, en Asie ou en Amérique. On n'oublie pas que dans les eaux d'OEningen, très peuplées de poissons, vit la fameuse Salamandre gigantesque, identique, semble-t-il, à l'espèce qui de nos jours habite le Japon (*Sieboldia maxima*) ([1]).

De l'ensemble de la flore et de la faune, M. O. Heer a pu conclure que le pays aujourd'hui traversé par le Rhin après sa sortie du lac de Constance n'avait point, à l'époque miocène, un été tropical, mais un hiver doux, le climat d'une contrée voisine d'un littoral maritime.

M. O. Heer devait attacher son nom à une reconstitution du monde végétal bien autrement surprenante. Des débris fossiles de nombreux végétaux enfouis à la place même

---

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 79; 1871.

qu'ils couvraient de leur ombrage avaient été recueillis dans les dépôts tertiaires au nord du Groënland, sur l'île Melville, sur les rives du fleuve Mackensie, en Islande et au Spitzberg. Le professeur de Zurich a fait une merveilleuse étude de ces restes, et il a publié la Flore fossile des régions polaires (*Flora fossilis arctica*).

Alors, il a été démontré que les terres arctiques, maintenant désolées, possédaient, durant la période tertiaire, une riche végétation et avaient des forêts superbes. Ainsi que dans la flore de l'Europe centrale à la même époque géologique, on rencontre en ces parages une association singulière des arbres les plus répandus sous les climats tempérés : Chênes, Hêtres, Érables, Aulnes, Charmes, Peupliers, avec des plantes qui, en l'état actuel, ne sont représentées que dans les parties assez chaudes de l'Amérique et de l'Asie : des Sequoias, des Platanes, des Lauriers, des Cannelliers, des Dragonniers (*Dracœna*).

L'étude paléontologique a donc fait luire des preuves irrécusables de l'existence d'un beau climat dans les régions arctiques à une ancienne époque du monde, laissant aux astronomes à expliquer les changements survenus dans l'insolation répandue à la surface du globe.

Il eût suffi sans doute de déclarer que le prix Cuvier serait décerné à M. Oswald Heer, si connu de tous par les beaux travaux dont il a enrichi la Science depuis un demi-siècle; on a voulu, néanmoins, rappeler le souvenir de la grandeur des résultats de quelques-unes de ses recherches.

L'Académie adopte les conclusions de ce Rapport.

RECHERCHES SUR LES SELS DOUBLES ET SUR LEUR ROLE DANS LES RÉACTIONS SALINES;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

La théorie complète des réactions salines exige la connaissance des chaleurs de formation de tous les composés susceptibles de prendre naissance, c'est-à-dire des sels simples d'abord, anhydres et hydratés, et aussi des sels doubles, des sels acides et des sels basiques, qui peuvent être formés par voie humide, ou par voie sèche, composés secondaires trop négligés par les chimistes d'aujourd'hui. Leur rôle est surtout capital dans l'étude des sels métalliques, en raison de leur chaleur propre de formation et de leur état de dissociation. Cette double propriété étant connue, les déplacements inverses et les équilibres en sont la conséquence nécessaire : j'ai déjà développé cette théorie (1) pour les sels acides et je me propose d'en montrer de nouvelles applications par l'examen des sels doubles d'argent et de mercure. Pour y parvenir, il était nécessaire de mesurer d'abord la chaleur de formation d'un groupe entier de corps, comprenant les principaux sels doubles qui peuvent prendre naissance dans une décomposition donnée. C'est ce que j'ai fait pour les sels de mercure, en envisageant les dérivés des quatre hydracides fondamentaux, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, et en m'attachant aux *sels doubles,* formés

(1) *Essai de Mécanique chimique;* théorie générale des équilibres, t. II, p. 439 à 443; rôle des acides par voie sèche, p. 585 à 592; par voie humide, p. 665 à 670; bisulfates, p. 638 et suivantes; acides gras entre eux, et acides acétique et chlorhydrique, p. 608. — *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIII, chlorhydrates de chlorures, p. 85 et 102.

d'une part par un même élément uni au potassium et au mercure, et d'autre part par le mercure uni avec deux éléments distincts. Le nombre de ces sels est considérable, et leur étude montrera quelles données il convient d'acquérir pour être en mesure de discuter rigoureusement les problèmes de statique saline; elle fera l'objet d'un premier Mémoire.

Dans un second Mémoire, j'examine les *sels acides* formés par l'union des hydracides avec les sels haloïdes du mercure : composés fort importants, qui existent non seulement à l'état anhydre, mais au sein des dissolutions même diluées, et qui interviennent dans les réactions salines opérées par voie humide.

Un troisième Mémoire renferme les données relatives à la *chaleur de neutralisation des hydracides par les oxydes de mercure, et de potassium, à diverses températures.*

Un quatrième Mémoire sera consacré à l'examen thermique des *états isomériques des sels haloïdes de mercure et d'argent,* états qui jouent un rôle dans un certain nombre de réactions.

Ces données acquises, il est devenu possible d'aborder l'étude des *doubles décompositions,* dans lesquelles interviennent les *sels haloïdes du mercure;* c'est ce que je ferai dans le cinquième Mémoire, qui renferme l'énumération complète et détaillée de tous les cas susceptibles de se présenter lors de l'action réciproque des sels haloïdes formés par le mercure et par le potassium. Une semblable énumération, quelle que longue et minutieuse qu'elle paraisse, est cependant indispensable pour arriver à des conclusions certaines sur le problème général de statique chimique, que je me propose de discuter. On verra qu'elle confirme de la façon la plus nette et la plus rigoureuse le principe du travail maximum.

J'ai abordé dans le sixième Mémoire l'étude des *sels haloïdes doubles d'argent*, étude rendue plus délicate par

l'insolubilité des sels haloïdes simples d'argent, et, par leurs états isomériques multiples, tels qu'ils ont été définis dans le troisième Mémoire.

Un septième Mémoire est consacré aux *doubles décompositions entre les sels haloïdes d'argent et ceux de potassium.*

Le huitième Mémoire contient les observations que j'ai eu occasion de faire sur *quelques sels doubles de plomb,* sujet que j'ai abordé en passant, sans avoir jugé utile d'en faire une étude aussi approfondie que celle des sels doubles de mercure et d'argent.

On tire, de l'ensemble de ces recherches, la théorie générale des réactions dans lesquelles *les sels doubles formés par voie humide* interviennent.

Il reste maintenant à étudier les *réactions salines de la voie sèche,* sujet plus vaste et plus difficile encore. Sans prétendre l'aborder dans toute son étendue, entreprise qui dépasserait sans doute les ressources de notre Science présente, j'y consacrerai deux Mémoires, lesquels introduisent des données nouvelles et résolvent, je crois, certaines des questions soulevées par cette recherche. Dans le neuvième Mémoire, en effet, j'examine un certain nombre de sels doubles formés par la voie sèche, et je mets en évidence l'écart qui existe entre leurs propriétés et celles de leurs composants, tant à la température de la fusion qu'à la température ordinaire. Ce Mémoire a été exécuté en commun avec M. Ilosvay.

Un dixième et dernier Mémoire est consacré à l'étude des *déplacements réciproques des éléments halogènes par la voie sèche.* On y montre que ces déplacements, aussi bien que ceux des hydracides étudiés par moi précédemment [1], obéissent aux lois générales de la nouvelle

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 102. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 544 et 546.

statique chimique ; pourvu que l'on y fasse intervenir, comme on le doit, tous les composés susceptibles de prendre naissance dans les conditions des expériences, et spécialement les sels doubles étudiés dans les Mémoires précédents.

On le voit, l'ensemble des travaux présentés aujourd'hui aux lecteurs des *Annales* a été dirigé par une vue commune, et il forme un nouveau Chapitre des recherches de Mécanique chimique que je poursuis depuis tant d'années.

SELS DOUBLES (PREMIER MÉMOIRE).

SUR LES SELS DOUBLES FORMÉS PAR LES SELS HALOIDES DU MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

Je vais étudier la chaleur de formation des séries suivantes de sels doubles :

1° Sels formés par l'association des sels haloïdes du mercure et du potassium : chlorures, bromures, iodures, cyanures. Le nombre de ces sels étant considérable, je m'attacherai seulement aux plus importants, pris sous la forme cristallisée ; mais j'étudierai d'une façon plus complète l'influence des proportions relatives dans les dissolutions : ces remarques s'appliquent également aux séries suivantes.

2° Sels formés par l'association de deux sels haloïdes de mercure, dérivés de deux halogènes différents : chlorobromures, chloroiodures, chlorocyanures, etc.

3° Sels doubles formés par deux métaux et deux halogènes distincts. Parmi ces sels, qui sont extrêmement

nombreux, j'ai choisi les plus remarquables, tels que les iodocyanure, bromocyanure, chlorocyanure, composés caractéristiques, dont la chaleur de formation est considérable et qui jouent, dès lors, un rôle important dans les doubles décompositions salines opérées sur les corps dissous.

Dans les recherches précédentes, on trouvera, indépendamment des déterminations thermiques, un certain nombre d'observations nouvelles sur la composition, l'eau de cristallisation et les propriétés chimiques et physiques des sels doubles du mercure.

Je terminerai ce Mémoire par un Tableau général, résumant les données numériques relatives aux chaleurs de formation des sels doubles qui y ont été étudiés.

PREMIÈRE PARTIE.

SELS DOUBLES FORMÉS PAR L'ASSOCIATION DES SELS HALOIDES DU MERCURE ET DU POTASSIUM.

I. — *Chlorures doubles de mercure et de potassium.*

1. J'ai étudié trois chlorures doubles, l'un formé à équivalents égaux, l'autre renfermant $2^{éq}$ de chlorure de mercure pour $1^{éq}$ de chlorure de potassium, le dernier qui peut être regardé comme résultant de l'association des deux corps précédents.

2. *Chlorure double formé à équivalents égaux.* — Ce chlorure double a été décrit par Liebig et par Bonsdorff. Il répond à la formule $HgCl, KCl, HO$.

J'ai vérifié, par une analyse complète, la composition du sel sur lequel j'opérais. J'ai employé successivement le sel hydraté et le sel anhydre (desséché à l'étuve) : $HgCl, KCl$.

Pour en obtenir la chaleur de formation depuis les sels simples composants, il suffit de savoir : 1° la chaleur de

dissolution du sel double; 2° et 3° celles de ses composants; 4° enfin la chaleur qui résulte du mélange des dissolutions de ces derniers [1]; le tout à une même température et en présence d'une même quantité d'eau.

J'ai trouvé (chacun des chiffres ci-dessous étant la moyenne de deux ou trois essais concordants) :

	Cal
1° KCl, HgCl (210gr), dissous dans 40 fois son poids d'eau, à 14°, absorbe.....	— 7,52
KCl, HgCl, HO (219gr), dissous dans 40 fois son poids d'eau, à 14°, absorbe...	— 8,33
2° KCl + eau absorbe, à 14°.....	— 4,5
3° HgCl + eau, »	— 1,5

4° Le mélange d'une solution de chlorure de mercure avec une solution de chlorure de potassium dégage de la chaleur, circonstance très digne d'attention :

KCl (1éq = 2lit) + HgCl (1éq = 4lit), à 14°, dégage... + 0,39

Ce dernier fait prouve qu'il y a combinaison réelle entre les deux chlorures, même avec des dissolutions étendues, telles que les précédentes.

La chaleur de formation du chlorure double se déduit des données précédentes.

Premier cycle.

KCl + eau.....	— 4,5
HgCl + eau.....	— 1,5
Mélange des deux solutions.....	+ 0,4
	— 5,6

Deuxième cycle.

HgCl + KCl = HgCl, KCl.....	x
Dissolution.....	— 7,5
	$-7,5 + x$

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 48.

D'où l'on tire : $x = +1^{Cal},9$.

On a encore, pour la chaleur d'hydratation du sel double :

$HgCl, KCl + HO$ liquide
$= HgCl, KCl, HO$; dégage.. $-7,5 - (-8,3) = +0^{Cal},8$

Si l'on suppose l'eau solide, on aura seulement : $+0^{Cal},1$.

La *formation totale du sel double hydraté,* à partir de l'eau liquide et des deux sels simples anhydres, dégage en tout : $+2^{Cal},7$.

Telle est la quantité auxiliaire qui peut intervenir dans les réactions opérées en présence de l'eau, en raison de la formation du chlorure double de mercure et de potassium.

2. *Chlorure double renfermant* $2^{éq}$ *de chlorure de mercure* $KCl, 2HgCl, 2HO$. — Ce corps a été également signalé par Bonsdorff. Je l'ai préparé et j'en ai vérifié la composition par une analyse complète.

Déterminons-en la chaleur de formation :

1° La dissolution du sel double dans quarante fois son poids d'eau, à 14°, absorbe :

Avec le corps anhydre ($345^{gr},5$)...	$-9^{Cal},5$
Avec l'hydrate ($363^{gr},5$).....	$-11^{Cal},3$

2° D'ailleurs, dans l'état dissous :

$2HgCl$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) $+ KCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°.. $+0,43$

valeur sensiblement la même qu'à équivalents égaux.

On a dès lors :

Premier cycle.

KCl + eau.....	$-4,5$
$2HgCl$ + eau.....	$-3,0$
Mélange des solutions.....	$+0,4$
	$-7,1$

Deuxième cycle.

2 Hg Cl + K Cl	x
Dissolution	$-9,5$
	$x-9,5$

$$x = +2^{\text{Cal}},4.$$

La combinaison du sel double avec l'eau liquide

2 Hg Cl, K Cl + 2 HO, dégage. + 1,8; eau solide : + 0,4

La *formation totale du sel double hydraté :*

(2 Hg Cl + K Cl + 2 HO), dégage.....	+ 4,2 (eau liquide);
» »	+ 2,8 (eau solide).

3. J'ai aussi observé un *autre chlorure cristallisé :*

3 Hg Cl, 2 K Cl, 3 HO.

L'analyse de ce corps a donné :

	Sel anhydre.			Sel hydraté.	
	Trouvé.	Théorie.		Trouvé.	Théorie.
Cl	31,2	31,9	Cl	30,0	30,5
Hg ...	53,7	54,0	Hg ...	52,0	51,5
K.....	14,9	14,1	K ...	13,5	13,4
	99,8	100,0	Eau	4,6	4,6
				100,1	100,0

Ce sel peut être regardé comme formé par la combinaison des deux précédents : 2 Hg Cl, KCl, 2 HO + Hg Cl, KCl, HO.

La chaleur de dissolution de ce sel double complexe est sensiblement la somme de celles des deux sels doubles plus simples, qui en sont les composants. Le mélange des solutions de ceux-ci ne produit d'ailleurs que des effets thermiques insignifiants. Il résulte de ces faits que leur combinaison ne dégagerait qu'une quantité de chaleur presque insensible.

4. Complétons ces données, en indiquant la réaction des dissolutions, suivant diverses proportions relatives :

$$4\,HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à}\ 14^{\circ}\ldots\quad +0,36$$

Ce chiffre peut être regardé comme identique avec les valeurs $+0,43$ et $+0,39$, obtenues pour $2\,HgCl$ et $HgCl$. Il ne paraît donc pas qu'il se forme, en dissolution du moins et avec dégagement de chaleur, un chlorure double plus riche en mercure. Cependant Bonsdorff a signalé le sel cristallisé $KCl, 4\,HgCl, 4\,HO$.

Au contraire :

$$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 2\,KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à}\ 14^{\circ}\ldots\quad +0,61$$

chiffre qui indique, soit l'existence d'un chlorure double plus riche en potassium, soit la persistance dans les liqueurs d'une dose plus forte du chlorure double moins complexe $KCl, HgCl$; le degré de dissociation de ce sel étant diminué par la présence d'un excès de chlorure de potassium, c'est-à-dire de l'un de ces composants, conformément à ce que j'ai établi pour les éthers [1].

II. — *Bromures doubles.*

Le bromure double que j'ai étudié répond à la formule $KBr, 2\,HgBr, 2\,HO$. Il est très beau et très bien cristallisé, en longues lamelles. C'est également un composé signalé par Bonsdorff.

J'ai trouvé par l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Br	49,0	49,2
Hg	40,9	41,0
K	7,9	8,0
Eau	2,0	1,8
	99,8	100,0

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 79.

Pour en mesurer la chaleur de formation, j'ai dû faire les déterminations suivantes.

1° et 2° J'ai mesuré d'abord la *chaleur de dissolution de ce sel, tant à l'état anhydre qu'à l'état hydraté,* afin d'en obtenir la chaleur d'hydratation. L'opération n'a pu se faire au moyen de l'eau pure, à cause de la lenteur de dissolution et de la faible solubilité de ce sel. C'est pourquoi on a dissous le sel double dans une solution de bromure de potassium :

KBr, 2 HgBr solide + 5 KBr dissous ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°.	— 2,73
KBr, 2 HgBr, 2 HO + 5 KBr dissous ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°.	— 6,07

On tire de là la chaleur d'hydratation du sel double, soit

KBr, 2 HgBr + 2 HO liquide.. + 3,34; l'eau solide : — 1,9

chiffres notablement plus élevés que pour le chlorure.

3° La *chaleur de dissolution du bromure de potassium* dans quarante fois son poids d'eau est représentée, d'après mes mesures personnelles, à la température t, pour le poids KBr = $119^{gr},1$, par

$$-5^{Cal},13 + 0,038(t - 18).$$

Mais il s'agit, dans les Mémoires précédents, de la dissolution du bromure de potassium, non par l'eau pure, mais par une liqueur renfermant déjà $1^{éq}$ de KBr pour 2^{lit} de liqueur. En opérant avec les mêmes proportions relatives que plus haut, j'ai trouvé pour cette opération, à 11°, un chiffre plus faible de $0^{Cal},14$ en valeur absolue que le chiffre observé avec l'eau pure.

4° La *chaleur de dissolution du bromure de mercure dans l'eau pure* a été déterminée de la manière suivante. Elle n'a pu être mesurée directement, à cause de la lenteur de la dissolution et de la faible quantité dissoute dans les liqueurs même saturées ($\frac{1}{200}$ à froid). C'est pourquoi j'ai préféré comparer les chaleurs développées dans des opé-

rations presque instantanées, par exemple lorsqu'on traite ce bromure, pris d'une part à l'état solide, d'autre part à l'état dissous, par une liqueur qui agit chimiquement sur lui et le dissout très rapidement : telles sont, en effet, les solutions aqueuses de bromure, ou d'iodure, ou de chlorure de potassium, ou bien encore la solution de cyanure de potassium. La différence des effets pris deux à deux (sel solide et sel dissous) mesure la chaleur de solution du sel dans l'eau pure.

Ces expériences sont très délicates, à cause de la grande dilution des dissolutions de bromure de mercure : aussi l'erreur possible *a priori* s'élève-t-elle à $\pm$ 0,2. Voici les résultats obtenus en fait, vers 12° :

Avec la solution de KBr.....	— 1,70
Avec la solution de KCl.....	— 1,77
Avec la solution de KI.....	— 1,38
Avec la solution de KCy.....	— 1,93
Moyenne générale.....	— 1,70

J'adopterai cette moyenne pour la chaleur de dissolution du bromure de mercure dans l'eau pure. Il est digne d'intérêt que ce chiffre ne s'écarte guère des chaleurs de dissolution du chlorure de mercure et du cyanure de mercure.

Je n'ai pas réussi à obtenir la chaleur de dissolution de l'iodure de mercure dans l'eau pure par la même méthode, à cause de la solubilité minime de ce sel (0^{gr}, 044 par litre, vers 12°); solubilité si faible que la variation thermique produite par le mélange d'une solution saturée d'iode de mercure avec une solution très diluée d'iodure de potassium ne peut être appréciée.

5° Examinons maintenant la *réaction du bromure de mercure dissous sur le bromure de potassium dissous*. Cette réaction dégage une quantité de chaleur très notable et qui atteste la formation des bromures doubles, même dans l'état

dissous. La mesure précise est cependant délicate, à cause de la dilution des liqueurs. J'ai trouvé, d'une part, dans un groupe d'expériences très soignées :

$HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + KBr(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°..... + 2,41

D'autre part, la moyenne de quatre séries différentes, vers 10°, a fourni

+ 2,50.

Ces chiffres ne s'écartent l'un de l'autre que d'une quantité inférieure à la limite d'erreur.

On a encore trouvé :

$HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + 2KBr(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°....	+ 4,09
La moyenne des quatre autres séries, vers 10°..	+ 4,09
$HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + 3KBr(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°....	+ 4,46
$HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + 4KBr(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°....	+ 4,80
La moyenne des quatre autres séries, à 10°. ..	+ 5,00

On a aussi trouvé :

$2HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + KBr(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°.... + 2,75

La dilution de la solution de bromure de potassium par l'eau pure, employée en quantité égale à celle qui dissout le bromure de mercure, n'intervient que pour un chiffre minime et inférieur aux erreurs d'expériences. En effet :

$KBr(1^{éq} = 2^{lit}) + 5^{lit}$ d'eau, à 11°..... — 0,07

Ces chiffres prouvent que les deux bromures simples dissous se combinent dans la liqueur même, avec un dégagement de chaleur considérable et dont l'ordre de grandeur est comparable à la chaleur de neutralisation des acides faibles. La formation des sels doubles résultants, lesquels existent, comme on vient de le démontrer, dans l'état dissous, joue un rôle important dans les doubles décompositions.

Ces cinq données étant obtenues, déterminons par le calcul

la chaleur de formation du bromure double : KBr, 2HgBr anhydre ; et celle de son hydrate, KBr, 2HgBr, 2HO, depuis les sels simples composants.

Premier cycle.

2HgBr + eau	— 3,4
KBr + eau renfermant 5KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°	— 5,1
Mélange des deux solutions	+ 8,9
	+ 0,4

Deuxième cycle.

KBr + 2HgBr	x
Dissolution dans la solution qui renferme 5KBr	— 2,7
	x — 2,7

$$x = + 3,1.$$

Telle est la quantité de chaleur dégagée par l'union des deux bromures anhydres, KBr + 2HgBr = KBr, 2HgBr.

La formation du bromure hydraté : KBr, 2HgBr, 2HO, dégage, depuis l'eau liquide et le sel anhydre :

KBr, 2HgBr + 2HO : + 3,3.

Par suite, *la formation totale du sel hydraté*

KBr + 2HgBr + 2HO liquide

dégage : + 6,4 ; l'eau solide : + 5,0.

Cette chaleur de formation résulte principalement de l'union du sel anhydre avec l'eau, conformément à ce que j'avais observé naguère pour l'atakamite (ce Recueil, t. XXIII, p. 568).

J'ajouterai enfin que, d'après les chiffres obtenus plus haut (p. 209) par le mélange des sels simples dissous, il paraît exister des sels doubles plus riches en bromure de potassium.

III. — *Iodures doubles.*

J'ai étudié un iodure double, correspondant au bromure, soit 2HgI, KI anhydre; ainsi que son hydrate : 2HgI, KI, 2HO. Ce sel double a été signalé par P. Boullay, qui lui attribue 3HO de cristallisation.

Voici mes analyses :

	Trouvé.	Calculé.
I.....	59,7	59,7
Hg.....	31,25	31,35
K.....	6,0	6,1
Eau.....	3,1	2,85
	100,05	100,00

Pour en mesurer la chaleur de formation, j'ai fait les déterminations qui suivent.

1° J'ai dissous ce sel, sous ses deux formes, dans une dissolution d'iodure de potassium. J'ai obtenu (moyenne de trois mesures concordantes) :

2HgI, KI, dissous dans 13KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°. .... $-1^{Cal},43$
2HgI, KI, 2HO, dissous dans 13KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°. $-1^{Cal},61$

Cette dissolution s'opère en deux temps : le sel double étant d'abord décomposé avec formation d'iodure rouge, au contact d'une portion de la solution aqueuse, puis le produit se redissolvant dans la totalité de celle-ci.

La dessiccation de cet iodure double doit être effectuée à une température aussi basse que possible, et en évitant soigneusement la fusion du sel; autrement il se produit une certaine dissociation. Par suite, au moment de la solidification, on voit apparaître une proportion, souvent considérable, d'iodure rouge à l'état de liberté. En opérant avec un sel ainsi décomposé en partie, j'ai obtenu, par sa dissolution dans la même solution de KI, seulement $-0^{Cal},68$, au lieu de $-1^{Cal},43$.

2° Dissolution de l'iodure de potassium à 13°,4, dans une solution du même sel, identique en concentration avec celle employée lors des mesures précédentes ..... — 4,86

Ce chiffre est un peu plus faible que la chaleur de dissolution de l'iodure de potassium dans l'eau pure, soit

D'après mes expériences personnelles..... — 5,07 + 0,036 (t — 18)
Ce qui fait à 14°..... — 5,21

3° La dissolution de l'iodure de mercure, HgI, en beaux cristaux, dans une liqueur renfermant 3 KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 12°,3, dégage : + 2^{Cal},8.

Cette même dissolution, opérée avec l'iodure de mercure très divisé et pris au moment de sa précipitation, a dégagé + 2^{Cal},6; quantité qui ne s'écarte pas de la précédente, du moins au delà des limites d'erreur des expériences.

Si l'on opère avec une quantité d'iodure de potassium moindre, on observe que la dissolution n'est pas complète avec un seul équivalent de KI ($1^{éq} = 2^{lit}$); condition d'ailleurs où il se dégage seulement + 1^{Cal},7, c'est-à-dire les deux tiers sensiblement du chiffre ci-dessus.

Mais la dissolution est totale avec $1\frac{1}{2}$ KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), et elle dégage : + 2^{Cal},1.

Elle est complète, *a fortiori*, avec 2 KI ($1^{éq} = 2^{lit}$) et dégage alors : + 2^{Cal},3.

On voit que la chaleur dégagée croît, au moins jusqu'à 3 KI.

Un grand excès d'iodure de potassium fournit d'ailleurs le même chiffre que 3 KI (+ 2^{Cal},8).

Cet excès semble dès lors répondre à la formation de sels doubles plus riches en iodure de potassium.

Ces faits étant connus, calculons, depuis les sels simples composants, la chaleur de formation de l'iodure double KI, 2 HgI.

Premier cycle.

KI dissous dans une liqueur renfermant déjà 7 KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°	$-4,9$
Dissolution de 2 HgI rouge dans cette liqueur	$+5,6$
	$+0,7$

Deuxième cycle.

KI + 2 HgI rouge	x
Dissolution dans la liqueur renfermant 7 KI	$-1,4$
	$x - 1,4$

D'où l'on tire

$$x = +2^{Cal},1.$$

Ce chiffre représente la chaleur dégagée par l'union de l'iodure de potassium sec et de l'iodure de mercure rouge. Mais la teinte, à peine jaunâtre, de l'iodure double et diverses autres circonstances portent à admettre que c'est l'iodure jaune qui intervient réellement dans la formation du sel double. On aurait alors (*voir*, p. 241, le *Mémoire sur les états isomériques des sels haloïdes de mercure*)

KI + 2 HgI jaune, KI 2 HgI, dégage.. $+5^{Cal},1$

La chaleur de formation de l'hydrate

KI, 2 HgI + 2 HO liquide, dégage.... $+0^{Cal},2$

d'après les données précédentes; ce qui ferait une valeur négative ($-1,2$) depuis l'eau solide, circonstance que j'ai déjà observée plusieurs fois (butyrate de soude hydraté, acétate de strontiane, etc.)

En somme, *la formation totale de cet hydrate, depuis ses trois composants,*

KI + 2 HgI + 2 HO liq., dégage.... $+2^{Cal},3$ (iodure rouge)
$+5^{Cal},3$ (iodure jaune)

Ce sel double existe réellement dans les dissolutions; sa

formation étant la condition même qui détermine la dissolution de l'iodure de mercure.

IV. — *Cyanures doubles.*

J'ai déjà étudié (ce Recueil, 5e série, t. V, p. 461) la chaleur de formation du cyanure double : HgCy, KCy.

HgCy solide + KCy solide = HgCy, KCy, dégage..	$+8^{Cal},3$

Dans l'état dissous, le même sel double prend également naissance :

				Cal
HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) +	KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$),	à 14°, dégage...		+ 6,21
»	+ 2KCy	»	...	+ 6,34
»	+ 4KCy	»	..	+ 6,46
»	+ 8KCy	»	...	+ 6,60

Ces nombres diffèrent à peine : ils me paraissent répondre au même composé, sauf de légères différences, dues aux chaleurs de dilution et peut-être de dissociation.

On a encore :

	Cal
2HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°.....	+ 7,08
4HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KCy.....	+ 7,30

Ceci indique dans les liqueurs l'existence d'un second composé, renfermant un excès de cyanure de mercure : il répond probablement aux chlorure, bromure, iodure du type 2HgR, KR.

En résumé, les quatre sels haloïdes simples de mercure se combinent, chacun avec le sel haloïde correspondant du potassium, pour former un sel double, ou plusieurs sels doubles, qui existent, tant à l'état cristallisé que dans l'état de dissolution : ces sels jouent un rôle capital dans les doubles décompositions salines, comme je le montrerai bientôt.

DEUXIÈME PARTIE.

SELS DOUBLES FORMÉS PAR DEUX HALOGÈNES UNIS AU MERCURE.

On sait que les chlorure, bromure, iodure, cyanure de mercure se combinent deux à deux, en formant des sels doubles, parfois cristallisables. J'ai étudié la chaleur de formation de ces sels par deux procédés distincts : par voie humide, en opérant sur les dissolutions; par voie sèche, en fondant deux sels simples ensemble, dans des proportions équivalentes, puis en dissolvant le produit dans un menstrue convenable, comparativement avec ses composants. Cette étude fournit des renseignements intéressants sur les changements physiques et chimiques successifs des sels doubles et des systèmes équivalents.

I. — *Chloro-iodure de mercure.*

1. Il existe divers composés de cette nature, corps cristallisés, observés par Liebig, P. Boullay, Lassaigue et divers autres. Examinons-en la formation thermique.

Par voie humide, la solution étendue de bichlorure de mercure, broyée avec l'iodure de mercure rouge en cristaux, ne paraît pas en dissoudre plus que l'eau pure.

De même,

$$2\,HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{ont dégagé}\ldots\ldots \quad + 13,76$$

Or la somme des réactions séparées à la même température (14°), soit

$$\begin{cases} HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit})\ldots\ldots & + 0,39 \\ HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})\ldots\ldots & + 13,54 \end{cases}$$

a fourni $+13,93$; ce qui ne diffère pas sensiblement.

De même, la formation de l'iodure de mercure en présence d'un excès de chlorure, à 14°,

$$2\,HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KI\,(^{éq} = 2^{lit})\ldots\ldots \quad + 13,68$$

ne diffère pas sensiblement de l'expérience faite à équivalents égaux.

Ainsi la formation d'un chloroiodure par voie humide, *dans des solutions étendues,* n'a pas lieu, ou ne dégage pas de chaleur sensible.

Par voie sèche, si l'on fond le chlorure et le bromure de mercure ensemble, à équivalents égaux, on obtient un liquide jaunâtre, qui se solidifie en une masse cristalline jaune clair. On peut même pulvériser cette masse et obtenir une poudre jaune, sans mélange.

Cependant, au bout d'un jour ou deux, la masse fondue se recouvre de points rouges d'iodure cristallisé; la même transformation s'opère bien plus rapidement sur la matière pulvérisée. Au bout d'un temps variable, et quelquefois aussitôt après la pulvérisation, elle ne tarde pas à devenir d'un rouge vif uniforme. Il semble donc que la masse primitive renferme, soit une combinaison de chlorure et d'iodure, soit au moins de l'iodure jaune, transformable spontanément en iodure rouge.

Pour étudier ces changements de plus près, j'ai dissous le chlorure de mercure et l'iodure de mercure séparément, ainsi que le chloroiodure, préparé dans diverses conditions, et cela au moyen d'un même menstrue, tel que l'eau pour le chlorure de mercure, le cyanure de potassium, pour l'iodure et les chloroiodures.

1° Le chlorure de mercure, récemment fondu et coulé dans une capsule, puis dissous dans 40 parties d'eau, quelques minutes après sa solidification, a absorbé, à 13° : — $1^{Cal},1$.

Le sel n'avait pas été pulvérisé d'avance, mais broyé sous l'eau, dans le calorimètre même, avec une molette de platine.

Le même chlorure, cristallisé depuis longtemps et pulvérisé, a absorbé : — $1^{Cal},5$.

Ainsi le chlorure de mercure récemment fondu n'est pas identique avec le chlorure cristallisé.

Un fait analogue a déjà été observé pour certains chlorures simples, tels que le chlorure de sodium, d'après Person (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXIII, p. 452); mais la différence était bien plus faible, soit $0^{Cal},09$ pour NaCl. La différence observée sur le chlorure de mercure est plus grande; elle est moindre cependant que celle qui existe entre l'iodure jaune et l'iodure rouge ($-1^{Cal},5$), d'après mes mesures.

2° J'ai trouvé également une différence sensible entre le bromure de mercure cristallisé depuis longtemps et le bromure tout récemment fondu; le dernier dégageant $+0^{Cal},3$ de plus que le premier lorsqu'on le dissout (sans le pulvériser d'avance) dans le cyanure de potassium, la concentration, la proportion relative et la température étant d'ailleurs les mêmes.

De telles différences représentent sans doute certains états transitoires, dérivés de la constitution physique du liquide, et que l'on traduisait autrefois par le mot de *chaleur de fusion* retenue dans l'état solide (1).

On peut se demander jusqu'à quel point ces états sont comparables à celui de l'iodure jaune, caractérisé par une forme cristalline distincte.

3° Le chloroiodure manifeste des écarts bien plus considérables.

Soit le système HgCl, HgI, pulvérisé après fusion et conservé deux mois, de façon à l'amener autant que possible à un état stable :

	Cal	
HgCl, HgI + 8KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 9°, a dégagé	+ 31,9	
HgCl solide + 4KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 21,9	+ 31,8
HgI rouge + 4KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 9,9	

(1) Voir mes *Recherches sur l'hydrate de chloral* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 564).

La chaleur de combinaison définitive est donc nulle, ou sensiblement.

Au contraire, le même système, HgCl, HgI, fondu et coulé depuis une heure, puis traité par le cyanure de potassium, sans le pulvériser d'avance, a dégagé : $+36^{Cal},1$.

Pulvérisé d'avance et traité de même, sans délai et avant qu'aucun point rouge eût apparu : $+35^{Cal},1$.

Le chloroiodure a donc retenu tout d'abord un excès thermique de $+3^{Cal},2$; et après pulvérisation : $+2,2$.

Il résulte de ces faits que le chlorure de mercure et l'iodure de mercure ordinaires se trouvent *associés dans le système solidifié avec absorption de chaleur*. Cette absorption surpasse même notablement celle qui a été observée avec les composants isolés ($+0,4$ pour HgCl; $+1,5$ pour HgI jaune changé en HgI rouge).

Elle n'est pas explicable par une simple différence entre les chaleurs spécifiques normales des composants et du composé ; attendu que celle-ci devrait surpasser des deux tiers la somme des deux premières, ce qui est contraire à toutes les analogies : pour tous les composés de cet ordre, la chaleur spécifique s'écarte à peine de la somme de celles des composants. Il s'agit donc ici d'un écart attribuable à la chaleur de fusion retenue dans l'état solide ([1]).

Le système perd d'ailleurs peu à peu son excès de chaleur, à la température ordinaire, et la perte peut être rendue presque immédiate par la pulvérisation.

Ceci rappelle les alliages métalliques, tels que ceux de Darcet et de Rose, qui se réchauffent spontanément dans l'état solide. L'hydrate de chloral et l'alcoolate récemment solidifiés manifestent des phénomènes du même

---

([1]) Le mélange du chlorure et de l'iodure de mercure liquides, opéré à 270°, n'a pas donné lieu à un changement de température notable; non plus que le mélange du chlorure et du bromure fondus, ni celui du bromure et de l'iodure fondus.

ordre, et dont la durée peut s'étendre à plusieurs mois, d'après mes expériences [1].

J'ai examiné les chloroiodures formés suivant deux autres proportions. Les systèmes fondus, puis solidifiés, avaient été pulvérisés et conservés dans cet état pendant deux mois, avant d'être traités par le cyanure de potassium :

$$\left\{\begin{array}{ll} \mathrm{HgCl, 2HgI} + 12\mathrm{KCy}(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}), \text{ à } 13^{\circ} \ldots\ldots & +41,4 \\ \text{Calcul} : +21,9 + 19,8 = +41,7 & \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} \mathrm{2HgCl, HgI} + 12\mathrm{KCy}(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}), \text{ à } 13^{\circ} \ldots\ldots & +54,0 \\ \text{Calcul} : +43,8 + 9,9 = +53,7 & \end{array}\right.$$

Les chaleurs dégagées seraient sensiblement nulles depuis l'iodure rouge; tandis qu'à partir de l'iodure jaune on aurait à peu près la chaleur dégagée par la transformation de ce sel en iodure rouge (+ 1,5).

II. — *Chlorobromures de mercure.*

Par voie humide, l'expérience est fort délicate, à cause de la faible solubilité du bromure mercurique.

$$\begin{array}{lll} \mathrm{HgCl}(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}} + \mathrm{HgBr}(1^{\text{éq}} = 40^{\text{lit}}), & \text{à } 14^{\circ} \ldots & +0^{\text{Cal}},2 \\ \quad\text{»} \qquad\qquad\qquad \text{»} & \text{à } 4^{\circ},5 \ldots & +0^{\text{Cal}},3 \end{array}$$

quantités qui ne surpassent pas les limites d'erreur.

On a encore

$$\begin{array}{ll} 2\,\mathrm{HgCl}(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + \mathrm{KCl}(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) & \\ \quad + \mathrm{KBr}(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}), \text{ à } 5^{\circ} \ldots\ldots\ldots\ldots & +5^{\text{Cal}},1\,; \end{array}$$

tandis que la réaction du chlorure de mercure sur les sels pris séparément,

$$(\mathrm{HgCl} + \mathrm{KCl} \text{ et } \mathrm{HgCl} + \mathrm{KBr}), \text{ dégage en tout} \ldots \quad +4^{\text{Cal}},8$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 564 (hydrate). — *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXVII, p. 395, t. XCII, p. 830 (alcoolate).

Nous sommes trop près des limites d'erreur pour affirmer l'existence d'une combinaison.

Par voie sèche, j'ai opéré avec les sels récemment fondus et pulvérisés :

HgBr, HgCl + 8KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°.....		$+ 40^{Cal},1$
HgBr cristal. + 4KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$) :	$+ 18^{Cal},0$	$+ 39,9$
HgCl »	$+ 21^{Cal},9$	

La différence, soit — 0,2, ne surpasse pas les limites d'erreur.

HgBr, 2HgCl + 12KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°...	$+ 61^{Cal},8$
Calcul : 18,0 + 43,8 = + 61,8.	
2HgBr, HgCl + 12KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°...	$+ 57^{Cal},4$
Calcul : 36,0 + 21,9 = + 57,9.	

III. — *Iodobromures de mercure.*

Par voie humide,

HgBr ($1^{éq} = 40^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°, dégage.. $+ 9^{Cal},6$

Le calcul donne 6,7, dans l'hypothèse d'un simple échange.

Le mélange des deux sels alcalins

2HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$)
+ KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 6°, dégage..... $+ 17^{Cal},7$

la réaction des sel séparés (HgCl + KI) et (HgCl + KBr) dégageant : + 13,6 et + 4,4; en tout : + 18,0.

Il n'y aurait donc pas de chaleur dégagée dans la formation du sel double.

Cependant un tel sel se forme réellement, le précipité ayant une teinte orangée, bien moins foncée que celle de l'iodure rouge, et une proportion considérable d'iodure de mercure demeurant dissoute dans la liqueur, à l'état de sel double. Or la dissolution de ce sel double a dû absorber une certaine dose de chaleur, qu'il conviendrait d'ajouter

à la précédente, si la totalité du mercure était changée en sel double solide.

Réciproquement, l'iodure de mercure rouge, broyé avec une solution de bromure de potassium ($1^{éq} = 2^{lit}$), entre en dissolution partielle, avec une légère absorption de chaleur, et forme en même temps un sel double insoluble. Si l'iodure est très divisé et récemment précipité, il se transforme dans l'iodobromure mercurique orangé, dont il vient d'être question. On reviendra sur ce fait, en parlant des doubles décompositions.

2° *Par voie sèche.* — L'iodure et le bromure de mercure, fondus ensemble, donnent un sel jaunâtre, qui ne semble plus renfermer d'iodure rouge. Si on le pulvérise, ce sel conserve sa stabilité d'une façon à peu près complète. A peine au bout de deux mois aperçoit-on quelque trace d'iodure rouge régénéré. Le corps ainsi obtenu n'est donc pas un mélange, et il garde, après refroidissement, l'apparence d'une combinaison. La chaleur de formation de ce sel double s'obtient en le dissolvant dans le cyanure de potassium

HgBr, HgI, récemment fondu et pulvérisé + KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14°	$+ 28,3^{Cal}$
Calcul : $18,0 + 9,9 = + 27,9$.	
2HgBr, HgI pulvérisé et gardé deux mois + 12KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+ 46,2$
Calcul : $36,0 + 9,9 = + 45,9$.	
HgBr, 2HgI pulvérisé et gardé deux mois + 12KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+ 39,0$
Calcul : $18,0 + 19,8 = 37,8$.	

Dans tous les cas, on a donc une quantité très petite, sinon même négative, pour la chaleur de combinaison comptée depuis l'iodure rouge. Depuis l'iodure jaune, en moyenne, on aurait environ $+ 1^{Cal}$.

IV. — *Chlorocyanures.*

On connaît un chlorocyanure de mercure : Hg Cl, Hg Cy, très bien cristallisé. Voici l'analyse du corps que j'ai employé :

	Trouvé.	Calculé.
Hg	76,8	76,4
Cl	13,1	13,6
C	4,8	4,6
Az	5,5	5,4
	100,2	100,0

Je l'ai dissous dans l'eau (40 parties pour 1 partie de sel) : cette dissolution, à 14°, absorbe $-2^{Cal},7$.

Elle est lente et difficile. En outre

$$\text{Hg Cl}\,(1^{éq} = 4^{lit}) + \text{Hg Cy}\,(1^{éq} = 4^{lit}),$$
$$\text{a dégagé} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +0^{Cal},2$$

On a calculé dès lors la chaleur de formation du sel double de la manière suivante.

Premier cycle.

Hg Cl + eau	— 1,5
Hg Cy — eau	— 1,5
Mélange des liqueurs	+ 0,2
	— 2,8

Deuxième cycle.

Hg Cl — Hg Cy	x
Dissolution	— 2,7
	$x - 2,7$

x est sensiblement nul, c'est-à-dire que la chaleur de formation du sel double est négligeable. Ceci mérite d'autant

plus l'attention qu'il s'agit d'un sel cristallisé et bien défini.

V. Je n'ai pas fait une étude spéciale des *bromocyanures* et des *iodocyanures*. J'ai constaté cependant que l'iodure rouge, broyé dans le calorimètre avec une solution de cyanure de mercure ($1^{éq} = 4^{lit}$), donne lieu à un dégagement de chaleur très sensible, soit $+ 0^{o},06$ en une minute; $+ 0^{o},12$ en douze minutes (à 4°), etc.

De même le bromure de mercure broyé avec le cyanure de mercure dissous ($+ 0^{o},03$ en quatre minutes).

En résumé, les sels doubles formés par deux halogènes unis au mercure existent, au moins dans un certain nombre de cas; mais leur chaleur de formation est très petite, depuis l'état normal des sels simples. Cependant la chaleur de formation des iodures doubles, comptée depuis l'iodure jaune, est très sensible et sa valeur est voisine de la chaleur dégagée par la métamorphose de cet iodure jaune en iodure rouge.

TROISIÈME PARTIE.

SELS DOUBLES DÉRIVÉS DE DEUX HALOGÈNES, UNIS L'UN AU MERCURE, L'AUTRE AU POTASSIUM.

Il convient d'envisager maintenant cet ordre de sels doubles, qui sont très nombreux, avant de pouvoir discuter à fond les problèmes de Statique chimique, relatifs aux doubles décompositions des sels de mercure. La multitude des sels de cette catégorie en étant trop grande pour qu'on puisse les énumérer tous, je me suis borné à consigner trois sels, savoir : le chlorocyanure, le bromocyanure et l'iodocyanure, composés pareils par leur formule et qui jouent le rôle le plus important dans les doubles décompositions.

1. L'*iodocyanure de mercure et de potassium* est un beau corps, connu depuis longtemps. Il cristallise en longues aiguilles, répondant à la formule $KI, 3HgCy, \frac{1}{2}HO$:

Voici mes analyses :

Sel hydraté.

	Trouvé.	Calculé.
Hg	47,35	47,3
K	9,15	9,2
I	29,5	30,0
C	5,6	5,1
HO	1,3	1,2
Az	»	6,6

Sel anhydre.

	Trouvé.	Calculé.
Hg	48,0	47,9
K	9,2	9,4
Cy (1)	12,0	12,3

On en calcule la chaleur de formation, d'après les données suivantes :

	Cal
1° La dissolution du sel double dans l'eau, à 14°, absorbe	—12,4
Celle du sel anhydre	—12,0

Rappelons que l'on a, à la même température :

2° KI + eau	— 5,2
3° HgCy + eau	— 1,5
4° KI ($1^{éq} = 2^{lit}$) + 4HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+ 3,0
» + 2HgCy »	+ 2,7
» + HgCy »	+ 1,9
HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + 2KI ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 2,3
» + 4KI »	+ 2,5

On voit qu'il y a dégagement de chaleur, soit que l'on ajoute de l'iodure de potassium, soit que l'on ajoute du cyanure de mercure, au mélange fait à équivalents égaux.

Ceci s'explique dans le dernier cas, si l'on remarque que,

(1) Dosé par l'iode.

en opérant à équivalents égaux, il ne tarde pas à se séparer des cristaux du composé KI, 2HgCy; non sans un nouveau dégagement de chaleur, dû à la cristallisation. On est donc autorisé à admettre la formation de ce composé, même à l'état dissous.

En présence d'un excès d'iodure de potassium, il s'agit probablement d'un composé distinct du premier; à moins que les accroissements dans la chaleur dégagée ne répondent à une diminution dans la dissociation du sel double dissous, sous l'influence d'un excès de ses composants.

On tire des nombres ci-dessus :

Premier cycle.

KI + eau, à 14°	— 5,2
2HgCy + eau	— 3,0
Réaction	+ 2,7
	— 5,5

Deuxième cycle.

KI + 2HgCy	x
Sel anhydre et eau	— 12,0
	x — 12,0

$$x = +6,5.$$

C'est la chaleur de formation du sel double, dans l'état anhydre.

La formation du sel hydraté dégage $+0^{Cal},4$ de plus, quantité sensiblement égale à la chaleur de fusion de l'eau qui le forme ($+0^{Cal},36$).

On a, en définitive, depuis les trois composants pris dans leur état actuel :

$$\text{KI solide} + 2\,\text{HgCy solide} + \tfrac{1}{2}\,\text{HO liquide}\ldots \quad +6^{Cal},9.$$

On voit que la combinaison de l'iodure de potassium avec le cyanure de mercure dégage une quantité de chaleur considérable.

La formule et les réactions du sel complexe que je viens d'étudier autorisent à le considérer d'une autre manière : je veux dire comme un sel triple, formé par l'union de l'iodure de mercure avec le cyanure double de mercure et de potassium

$$HgI + HgCy, KCy.$$

Cette formation, à partir des sels simples, aurait lieu en deux phases, savoir : 1° la transformation

$$KI + 2HgCy \text{ en } HgI + HgCy, KCy,$$

laquelle dégagerait, dans l'état anhydre : $+ 2^{Cal},8$;

2° La combinaison réciproque des deux derniers sels, laquelle dégagerait : $+ 3^{Cal},7$.

En fait, l'iodure de mercure se dissout lentement et avec chaleur dans le cyanure double, par exemple suivant les rapports que voici :

$$HgI + 4HgCy, KCy \ (1^{éq} = 6^{lit}).$$

On peut citer, à l'appui de la constitution complexe de l'iodocyanure, l'expérience suivante.

L'iodocyanure cristallisé et anhydre, lorsqu'on le chauffe avec précaution, fournit un sublimé d'iodure de mercure jaune, bien avant la température à laquelle il est détruit, avec formation de mercure et de cyanogène. Cette réaction indique donc une régénération facile d'iodure de mercure, engendré par la dissociation du sel triple, et cela avant que les cyanures soient décomposés.

2. *Bromocyanure de mercure et de potassium.* — C'est un beau sel cristallisé : $KBr, 2HgCy, 3HO$, pareil au bromure de mercure par son aspect. En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Hg	50,4	50,25
K	9,6	9,8
Cy	12,5	12,9
Eau	6,6	6,8

La chaleur de formation de ce sel se calcule d'après les données suivantes :

1° Sa chaleur de dissolution dans l'eau, à 9°, a été trouvée $-12^{Cal},7$; la dissolution du sel anhydre : $-11^{Cal},9$.

Cela fait pour la combinaison de 3HO avec le sel anhydre :

$+0,8$ eau liquide ; $-1,3$ eau solide.

Cette dernière valeur est négative comme pour l'iodure double (p. 213).

2° KBr + eau, à 9° : $-5,5$;

3° HgCy + eau : $-1,5$.

				Cal
4° KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 4 HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 9°,5		...	+ 0,59
»	+ 2 HgCy	»	....	+ 0,48
»	+ HgCy	»	....	+ 0,41
HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+ 2 KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$)		....	+ 0,67
»	+ 4 KBr	»	....	+ 0,97

Ces dégagements de chaleur sont parallèles à ceux observés pour l'iodure de potassium (p. 224), mais avec des valeurs moindres.

On tire de ces nombres :

Premier cycle.

KBr + eau, à 9°	$-5,5$
2 HgCy + eau	$-3,0$
Réaction	$+0,5$
	$-8,0$

Deuxième cycle.

KBr + 2 HgCy	x
Sel anhydre et eau	$-11,9$
	$x - 11,9$

$$x = +3,9.$$

C'est la chaleur de formation du sel anhydre, depuis ses deux composants : 2HgCy + KBr.

La formation totale du sel hydraté, depuis ses trois composants, pris dans leur état actuel,

$$2\,HgCy \text{ solide} + KBr \text{ solide} + 3\,HO \text{ liquide dégage } + 4{,}7.$$

J'ai également étudié l'action de la chaleur sur ce composé.

Le sel anhydre, étant chauffé doucement, ne fournit pas d'abord de sublimé de bromure de mercure, par simple dissociation. Mais, si l'on chauffe plus fort, le sel noircit et dégage du mercure, du cyanogène et du bromure mercureux sublimé, par réaction complexe.

Ces réactions n'autorisent pas à envisager le bromocyanure comme un sel triple; d'ailleurs, le changement intermédiaire de

$$KBr + 2\,HgCy \quad \text{en} \quad HgBr + HgCy, KCy,$$

rapporté à l'état solide, absorberait — $7^{Cal},0$.

3. *Chlorocyanure de mercure.* — C'est un sel cristallisé, moins beau, à la vérité, que l'iodocyanure. Son analyse conduit à la formule

$$KCl, 2\,HgCy, 2\,HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Hg	57,1	58,0
K	12,0	11,4
Cl	10,9	10,2
C	6,5	6,9
Eau	5,0	5,2

Sa chaleur de dissolution dans l'eau (40 p. pour 1 p. de sel), à 14° : — $10^{Cal},4$;

Celle du sel anhydre, à 9° : — 9,0.

La différence est égale à la solidification de l'eau; c'est-à-dire que la formation de l'hydrate, comptée depuis l'eau solide, répond à un phénomène thermique nul.

On a encore :

		Cal
KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 4 HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 9°,5, dégage.	+ 0,20
»	+ 2 HgCy.....	+ 0,15
»	+ HgCy.....	+ 0,12
HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+ 2 KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	+ 0,26
»	+ 4 KCl.....	+ 0,32

On tire de là :

Premier cycle.

KCl + eau.....	— 4,5
2 HgCy + eau.....	— 3,0
Mélange des deux solutions....	+ 0,1
	— 7,4

Deuxième cycle.

2 HgCy + KCl.....	x
Dissolution.....	— 9,0
	— 9,0 + x

$$x = +1,6.$$

La formation du sel hydraté : + 3,0.

Ce sel chauffé doucement ne fournit d'abord aucun sublimé, par simple dissociation. Mais, lorsqu'on atteint la température à laquelle il noircit et dégage du mercure et du cyanogène, il se forme un peu de bichlorure et de protochlorure sublimés.

La transformation préalable de KCl + 2 HgCy en HgCl + KCy, HgCy est peu probable; car elle absorberait — $10^{Cal},1$.

On remarquera que la chaleur de formation de cette série de sels doubles va en croissant, du chlorocyanure au bromocyanure et à l'iodocyanure correspondants; précisément comme leur stabilité relative.

Le Tableau suivant résume les principales données, relatives aux sels doubles de mercure que j'ai étudiés :

Formule.	Dissolution dans l'eau.	Formation du sel cristallisé (1).	Formation. État dissous.
	Cal o	Cal	Cal o
KCl, HgCl	— 7,5 à 14	+ 1,9	+ 0,39 à 14
KCl, HgCl, HO	— 8,3	+ 2,7	»
KCl, 2HgCl	— 9,5	+ 2,4	+ 0,43 à 14
KCl, 2HgCl, 2HO	— 11,3	+ 4,2	»
2KCl, 3HgCl	— 16,8	+ 4,3	+ 0, 8 à 14
2KCl, 3HgCl, 3HO	— 19,6	+ 6,9	»
2KCl + HgCl	»	»	+ 0,61 à 14
KBr, 2HgBr	— 8,9	+ 3,1	+ 2,75 à 8
KBr, 2HgBr, 2HO	— 12,2	+ 6,4	»
KBr + HgBr	»	»	+ 2, 5 à 8
2KBr + HgBr	»	»	+ 4, 1 à 8
4KBr + HgBr	»	»	+ 4, 8 à 8
KI, 2HgI	»	+ 2,1 (Iod. rouge) + 5,1 (Iod. jaune)	»
KI, 2HgI, 2HO	»	+ 2,3 (Iod. rouge) + 5,3 (Iod. jaune)	»
HgCy, KCy	— 7,0	+ 8, 8	+ 6, 2 à 14
2HgCy + KCy	»	»	+ 7, 1 à 14
4HgCy + KCy	»	»	+ 7, 3 à 14
HgCy + 2KCy	»	»	+ 6, 3 à 14
HgCy + 4KCy	»	»	+ 6, 4 à 14
HgCl + HgBr	— 3,2	sensiblement nulle.	»
HgCl + HgI	»	(*Id.* dep. HgI rouge).	»
HgBr + HgI	»	(*Id.* dep. HgI rouge).	»
HgCl. HgCy	— 2,7	sensiblement nulle.	+ 0, 2 à 14
KI, 2HgCy	— 12,0 à 14	+ 6,5	+ 2, 7 à 14
KI, 2HgCy, $\frac{1}{2}$HO	— 12,4	+ 6,9	»
4HgCy + KI	»	»	+ 3, 0 à 14
KI + HgCy	»	»	+ 1, 9 à 14
2KI + HgCy	»	»	+ 2, 3 à 14
4KI + HgCy	»	»	+ 2, 5 à 14
KBr, 2HgCy	— 11,9 à 9	+ 3,9	+ 0, 5 à 9
KBr, 2HgCy, 3HO	— 12,7	+ 4,7	»
4HgCy + KBr	»	»	+ 0,59 à 9
KBr + HgCy	»	»	+ 0, 4 à 9
2KBr + HgCy	»	»	+ 0, 7 à 9
4KBr + HgCy	»	»	+ 1, 0 à 9

(1) Depuis les sels solides; l'eau d'hydratation est supposée liquide dans son état initial.

Formule.	Dissolution dans l'eau.	Formation du sel cristallisé (1).	Formation. État dissous.
	Cal o	Cal	Cal o
KCl, 2HgCy	— 9,0 à 9	+ 1,6.....	+ 0,15 à 9
KCl, 2HgCy, 2HO ...	— 10,4 à 14	+ 3,0.....	»
4HgCy + KCl	»	»	+ 0,20 à 9
KCl + HgCy	»	»	+ 0,12 à 9
2KCl + HgCy	»	»	+ 0,26 à 9
4KCl + HgCy	»	»	+ 0,32 à 9

SELS DOUBLES (DEUXIÈME MÉMOIRE).

SELS ACIDES FORMÉS PAR LES SELS HALOIDES DU MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

Les sels haloïdes des métaux, en général (1), et ceux du mercure, en particulier (2), s'unissent aux hydracides correspondants, pour former des sels acides cristallisés et bien définis. La plupart de ces sels subsistent en partie dissociés, même dans les dissolutions étendues.

Voici de nouvelles preuves de leur existence pour les sels de mercure.

L'*iodure de mercure* (rouge) cristallisé se dissout aisément dans l'*acide iodhydrique* étendu, et cette dissolution dégage

$$\text{HgI solide} + 2\,\text{HI}\,(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) : \text{à } 10^{\circ}.. \quad + 2^{\text{Cal}},8$$
$$\text{HgI} + 4\,\text{HI}\,(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 2^{\text{Cal}},9$$

valeurs presque identiques avec la chaleur de dissolution de l'iodure de mercure dans l'iodure de potassium étendu (p. 212).

(1) Voir mon Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 85 et 94.

(2) DITTE, même Recueil, t. XXII, p. 551.

Le dégagement de chaleur est sensiblement le même avec un acide deux fois aussi étendu

$$HgI + 2HI\,(1^{éq} = 4^{lit}),\ \text{à } 10^{\circ}\ldots\ldots \quad + 2,77;$$

ce qui atteste la stabilité de la combinaison.

On pourrait donc admettre qu'il se forme un véritable *acide mercuriodhydrique*, correspondant à toute une série de sels doubles; un tel corps serait analogue aux acides complexes, dérivés des cyanures métalliques et que tout le monde reconnaît.

Ajoutons d'ailleurs, comme il vient d'être dit, que la dissolution de l'iodure de mercure dans l'iodure de potassium dégage $+ 2^{Cal},8$ à 12° (*voir* p. 212); c'est-à-dire, la même quantité de chaleur que dans l'acide iodhydrique.

Il en résulte que la saturation de la potasse par l'acide iodhydrique, soit libre, soit déjà combiné à l'iodure de mercure, dégage la même quantité de chaleur : $+ 13^{Cal},6$. Ceci montre que l'acide mercuriodhydrique est un acide puissant, comparable aux hydracides; précisément comme les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique, d'après mes expériences (ce Recueil, 5e série, t. V). La même remarque a déjà été faite par M. Thomsen pour l'acide platinochlorhydrique.

2. L'*acide bromhydrique* et le *bromure de mercure* s'unissent également avec dégagement de chaleur, même dans des liqueurs très étendues :

HgBr cristallisé	$+ 2HBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$,	à 11°...	$+ 1,5^{Cal}$
»	$+ 6HBr$	» ...	$+ 1,5$
$HgBr\,(1^{éq} = 40^{lit})$	$+ 2HBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$,	à 11°..	$+ 2,7$ [1]
»	$+ HBr$	» ...	$+ 1,7$

[1] La différence entre $2^{Cal},7 - 1^{Cal},5 = 1^{Cal},2$ est un peu moindre que la chaleur de dissolution $1^{Cal},7$, du bromure de mercure; à cause de l'inégale dilution des liqueurs. En d'autres termes, on devrait avoir $3^{Cal},2$ au lieu de $2^{Cal},7$; différence due à la dissociation plus grande du sel dans les liqueurs plus étendues.

Le sel acide qui se forme ici est en partie dissocié, comme le montre la variation de la chaleur avec la dose d'acide et avec la dilution.

C'est ici le lieu de rappeler que le bromure de mercure dissous ($1^{éq} = 40^{lit}$) s'unit au bromure de potassium ($1^{éq} = 2^{lit}$), avec dégagement de chaleur : soit $+ 2^{Cal},5$ à équivalents égaux (*voir* p. 209). Il y a donc encore parallélisme entre la formation du sel acide et la formation du sel double, ce qui permet d'admettre l'existence d'un *acide mercurobromhydrique*.

3. L'*acide chlorhydrique* étendu et le *chlorure de mercure* dissous :

$$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 9^{\circ}\ldots\ldots \quad + 0^{Cal},5\,;$$

quantité comparable à la chaleur dégagée par la réaction de HgCl dissous + KCl dissous ($+ 0^{Cal},4$).

M. Ditte a montré (*loco citato*) qu'il existe, en effet, des sels acides du chlorure de mercure, et j'ai mesuré la chaleur de formation des sels doubles. Les uns et les autres sont en partie dissociés dans leurs solutions.

Observons encore que la chaleur de formation du chlorure acide de mercure, dans l'état dissous ($+ 0^{Cal},5$), est bien moindre que celle du bromure acide ($+ 2^{Cal},7$), et moindre encore que celle de l'iodure acide ($+ 2^{Cal},8 + S$, S étant la chaleur de dissolution dans l'eau de l'iodure de mercure). Ceci semble indiquer une dissociation des sels acides, plus grande pour le bromure que pour l'iodure, et plus grande encore pour le chlorure : conclusion qui concorde avec les propriétés chimiques des dissolutions.

4. Enfin, avec l'*acide cyanhydrique* et le *cyanure de mercure*, j'ai obtenu

$$HgCy\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HCy\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 10^{\circ},8\ldots \quad + 0,02$$

c'est-à-dire qu'il n'y a pas de chaleur sensible dégagée. Tandis que

HgCy dissous + KCy dissous, dégage..... + 6,2

L'acide cyanhydrique et le cyanure de mercure ne paraissent donc pas s'unir en proportions appréciables, dans les solutions étendues.

Au contraire, la chaleur de formation et la stabilité des cyanures doubles formés par le mercure et les métaux alcalins surpasse celle des sels doubles dérivés des autres halogènes. L'acide mercurocyanhydrique serait complètement dissocié, ou à peu près, en présence de l'eau; tandis que l'acide argentocyanhydrique peut être obtenu, au moins dans l'état dissous, et que l'acide ferrocyanhydrique est stable, même sous forme cristallisée.

SELS DOUBLES (TROISIÈME MÉMOIRE).

CHALEUR DE NEUTRALISATION DES HYDRACIDES PAR LES OXYDES DE MERCURE ET DE POTASSIUM;

PAR M. BERTHELOT.

L'étude thermique des doubles décompositions des sels de mercure repose sur la connaissance de la chaleur de formation des sels doubles, au moyen des sels simples, et sur la connaissance de la chaleur de formation des sels simples eux-mêmes, au moyen des hydracides; c'est-à-dire qu'elle exige la connaissance très précise des chaleurs de neutralisation des oxydes de mercure et de potassium par les quatre hydracides, sur lesquels portent mes expé-

riences. Ces chaleurs de neutralisation ont déjà été mesurées par divers observateurs, tels que MM. Favre, Silbermann, Andrews, Graham et, dans ces dernières années, par M. Thomsen et par moi-même.

Je crois utile de réunir ici le résultat définitif de mes observations personnelles, afin de définir les nombres dont je me servirai dans les calculs ultérieurs.

1° *Sels alcalins.*

1. *Sels dissous. Chlorure.*

$$\begin{aligned} &HCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KO\,(1^{éq} = 2^{lit}) \\ &\quad = KCl \text{ étendu} + HO, \text{ à } 18^{\circ}, \text{ dégage} \ldots\ldots \quad + 13^{Cal},6 \\ &\qquad\qquad \text{»} \qquad\qquad \text{à } 8^{\circ}, \text{ dégage} \ldots\ldots \quad + 14^{Cal},0 \end{aligned}$$

Soit $+ 13^{Cal},6 + 0^{Cal},04\,(18 - t)$, à la température t.

Les mêmes valeurs s'appliquent sensiblement au *bromure* et à *l'iodure de potassium.*

Enfin, j'ai trouvé pour le cyanure de potassium :

$$\begin{aligned} &HCy\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KO\,(1^{éq} = 2^{lit}) \\ &\quad = KCy \text{ étendu} + 2\,HO, \text{ vers } 15^{\circ}, \text{ dégage} \ldots \quad + 2^{Cal},96 \end{aligned}$$

La variation de ce chiffre avec la température n'est pas connue.

2. *Sels solides.*

La formation du *chlorure* de potassium cristallisé, KCl, à partir des mêmes composants dissous, à 18°, dégage : $+ 18^{Cal},0$.

Cette dernière quantité ne change guère avec la température, parce que la chaleur de dissolution du sel varie en sens contraire de la précédente, et d'une quantité presque égale ($- 0,038$ par degré).

La formation du *bromure* de potassium cristallisé, KBr, depuis l'acide et la base dissous, dégage : $+ 18^{Cal},8$; chiffre qui demeure le même aux températures voisines, pour les mêmes motifs.

De même, la formation de *l'iodure* de potassium cristallisé, KI, depuis l'acide et la base dissous, dégage : $+ 18^{Cal},8$.

La formation du *cyanure* de potassium cristallisé, KCy, depuis l'acide et la base dissous, dégage : $+ 5^{Cal},8$.

2° *Sels de mercure.*

1. *Chlorure de mercure. Sel dissous.*

HCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HgO précipité	
= HgCl étendu + HO, à 15°, dégage.....	$+ 9^{Cal},5$
» à 5° »	$+ 10^{Cal},1$

Ces nombres n'ont pas été mesurés directement, mais déduits de la chaleur dégagée lorsqu'on précipite le chlorure de mercure par la potasse.

La formation du *chlorure de mercure solide*, Hg Cl cristallisé, à partir des mêmes composants, dégage : $+ 11^{Cal},0$.

2. *Bromure de mercure. Sel dissous.* J'ai trouvé :

HBr ($1^{éq} = 40^{lit}$) + HgO pr. = HgBr diss. + HO, vers 12°.....	$+ 13^{Cal},7$
La formation du bromure de mercure cristallisé, HgBr, dégage.....	$+ 15^{Cal},4$

Cette quantité, qui se rapporte à des liqueurs extrêmement étendues, a été mesurée par cinq procédés distincts, à l'aide de couples de réactions réciproques (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 68 et 59), tels que

(HCl + HgBr)	et	(HgCl + HBr), ce qui a fourni.		$+ 13,8^{Cal}$
(HCy + HgBr)	et	(HBr + HgCy)	» ..	$+ 13,7$
(KBr + HgCl)	et	(KCl + HgBr)	» ..	$+ 13,8$
(KBr + HgCy)	et	(KCy + HgBr)	» ..	$+ 13,6$
(HgBr + KI)	et	(KBr + HgI rouge)	» ..	$+ 13,7$

On remarquera la grande inégalité qui existe entre les chaleurs de formation du chlorure et du bromure de mercure dissous, depuis les deux hydracides. Cette inégalité

est exceptionnelle; car les acides bromhydrique et chlorhydrique dégagent sensiblement la même quantité de chaleur, en formant les sels alcalins dissous et la plupart des sels métalliques. Une inégalité analogue se retrouverait probablement aussi, et plus grande encore, avec l'acide iodhydrique dans la formation de l'iodure de mercure dissous; mais la solubilité de ce sel est trop faible pour en permettre l'étude.

3. *Iodure.* J'ai trouvé :

HI ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HgO pr. = HgI rouge pr. + HO, vers 15°	$+ 23^{Cal},2$
La formation de HI jaune	$+ 21^{Cal},7$

Le chiffre relatif à l'iodure rouge se déduit de la précipitation du chlorure de mercure par l'iodure de potassium, à équivalents égaux :

HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°	$+ 13^{Cal},74$
HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 15°, dégage.	$+ 13^{Cal},64$;

cette dernière valeur doit être portée à $13^{Cal},79$, pour tenir compte d'une petite quantité d'iodure de mercure demeurée dissoute (1).

J'ai trouvé de même récemment, à 14°, pour la réaction non corrigée : $+ 13^{Cal},54$; et, en présence d'un équivalent de HCl : $+ 13^{Cal},61$.

Comparons encore les chaleurs dégagées par la transformation de l'hydracide étendu et des deux oxydes de mercure et de potassium en sels solides, afin de pouvoir faire entrer en ligne l'iodure de mercure.

La formation du chlorure de potassium solide, KCl, dégage, comme on l'a vu plus haut : $+ 18^{Cal},0$;

Celle du bromure de potassium : $+ 18^{Cal},8$;

Celle de l'iodure de potassium, KI : $+ 18^{Cal},8$; chiffres fort voisins les uns des autres.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 502.

Entre les sels de mercure correspondants rapportés à l'état solide, l'inégalité est bien plus grande, car on a pour HgCl solide : $+ 11^{Cal},0$;

Pour Hg Br solide : $+ 15^{Cal},4$;

Pour HgI rouge : $+ 23^{Cal},2$; HgI jaune : $+ 21^{Cal},7$.

Ces inégalités deviennent la cause déterminante des doubles décompositions qui seront exposées bientôt, lesquelles s'opèrent pareillement entre les corps dissous et entre les corps solides. Si j'y insiste, c'est que des relations parallèles se trouvent dans les sels d'argent, avec cette condition, moins favorable aux discussions théoriques, que les sels haloïdes d'argent existent seulement à l'état solide et insoluble, tandis que les sels de mercure peuvent être étudiés sous la double forme solide et dissoute.

4. *Cyanure de mercure. Sel dissous.* J'ai obtenu directement :

HCy ($1^{éq} = 12^{lit}$) + HgO précip. = HgCy diss. + HO,
vers 15°. . . . . $+ 15^{Cal},5$

J'ai encore trouvé, par voie indirecte, à 11° :

$$\begin{cases} \text{HgCy}(1^{éq} = 4^{lit}) + \text{HCl}\ (1^{éq} = 2^{lit}) \ldots & -0,04 \\ \text{HgCl}\ (1^{éq} = 4^{lit}) + \text{HCy}\ (1^{éq} = 2^{lit}) \ldots & +5,36 \end{cases}$$

chiffre dont on déduit, d'après la relation théorique (*Essai de Méc. chim.*, t. IV, p. 59)

$$(N - N') = 5,36 + 0,04,$$

la chaleur de neutralisation suivante :

HCy ét. + HgO = HgCy ét. + HO,
à 11°. . . . . $+ 9,7 + 5,4 = + 15^{Cal},1$

Ce chiffre a été contrôlé par une troisième réaction :

$$\begin{cases} \text{HgCy}\ (1^{éq} = 4^{lit}) + \text{HI}\ (1^{éq} = 2^{lit}), \text{à } 9^{\circ} \ldots & +8^{Cal},0 \\ \text{HgI rouge} + \text{HCy}\ (1^{éq} = 6^{lit}) \ldots\ldots\ldots & -0^{Cal},04 \end{cases}$$

D'où résulte

HCy ét. + HgO = HgCy ét, à 9° : + 23,2 — 8,0 = + 15,2

Je prendrai la moyenne des trois nombres, soit vers 12° : + 15,3; valeur qui surpasse la chaleur de neutralisation des chlorure et bromure de mercure dissous.

Pour le *cyanure de mercure solide,* on aura : + 16,8, chiffre supérieur à la chaleur de formation du chlorure et du bromure, mais inférieur à celle de l'iodure solide.

Toutes ces inégalités se traduisent dans les doubles décompositions, comme on le montrera.

SELS DOUBLES (QUATRIÈME MÉMOIRE).

SUR LES ÉTATS ISOMÉRIQUES DES SELS HALOIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai étudié les états isomériques de l'iodure de mercure, sous ses deux états rouge et jaune, ainsi que les états isomériques des iodure, bromure, chlorure d'argent, sous leurs formes diverses; tant cristallisées qu'amorphes; j'ai examiné également ces divers sels sous les variations que leurs formes amorphes éprouvent depuis les premiers moments de la précipitation. Je renverrai aussi aux observations signalées dans un des Mémoires précédents (p. 216, 217), relativement aux chlorure et bromure de mercure récemment fondus.

2. On sait que l'*iodure de mercure* est dimorphe et se présente sous deux états cristallisés distincts, l'état jaune et l'état rouge, seul stable à froid. J'ai étudié la chaleur dégagée par leur métamorphose réciproque. Pour l'éva-

luer avec exactitude, il est nécessaire de réaliser un état final toujours identique, ce que j'ai réalisé en formant un sel même double soluble, au moyen de l'iodure de potassium. La chose est d'autant plus nécessaire que j'ai observé que l'iodure de mercure, alors même qu'il a repris l'apparence rouge, peut contenir encore de l'iodure jaune, pendant un temps parfois fort long.

J'ai trouvé, en opérant dans des conditions variées :

Iodure rouge.

	Cal
(1) HgI rouge, en beaux cristaux, 227^{gr} dissous dans 3KI ($1^{éq}$ ou $166^{gr} = 2^{lit}$), à 12°,3, dégage...	+2,8
(2) HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°,5, forme Hg I, en dégageant.....	+13,5
HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + 4KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°,4, donne une liqueur claire, en dégageant.....	+16,1
Il résulte de ce dernier chiffre pour la dissolution de HgI, au moment même de sa précipitation. valeur qui ne s'écarte pas sensiblement de la précédente.	+2,6
(3) HgI rouge cristallisé, porté à 120° et projeté dans 3KI; en déduisant la chaleur cédée entre 120° et 12°, d'après la chaleur spécifique moléculaire de HgI (9,5), on obtient.....	+2,8

Voilà ce qui est relatif à l'iodure rouge : les résultats obtenus par quatre procédés différents sont, on le voit, concordants. Soit maintenant :

Iodure jaune.

(1) HgI jaune sublimé, refroidi, puis dissous dans 3KI, à 14° [1]	+4,33

[1] Lorsque l'iodure jaune est assez divisé pour que sa dissolution soit presque instantanée, le thermomètre continue à monter pendant quelques instants, comme si l'iodure jaune se dissolvait d'abord comme tel. L'écart s'est élevé jusqu'à $+0^{Cal},86$. Il est compris dans le total donné ci-dessus.

	Cal
(2) HgI jaune, préparé par simple échauffement, puis refroidi et dissous.....	+4,04
(Ce corps renfermait déjà quelques points rouges).	
(3) HgI fondu, puis solidifié, refroidi, dissous, etc. (même remarque).....	+4,13
(4) HgI rouge porté à 150° et en partie seulement transformé en iodure jaune, projeté dans 3KI; la chaleur cédée de 150° à 12° étant déduite ..	+3,5
(5) HgI porté vers 180°, jauni, refroidi à 150°, projeté dans 3KI, etc.....	+4,4
(6) HgI porté vers 180°, jauni et projeté aussitôt dans 3KI, etc.....	+4,1

Ces expériences sont fort délicates, à cause de la promptitude des changements d'état. En définitive, j'adopterai $+ 4^{Cal},3$ comme la valeur la plus exacte.

Il résulte de ce chiffre, comparé à + 2,8, que

	Cal
1° HgI jaune, devenant HgI rouge (227^{gr}), dégage ..	+ 1,5
2° Hg liquide + I solide = HgI jaune, dégage	+15,5
Hg liquide + I solide = HgI rouge, dégage	+17,0

Cette dernière quantité de chaleur serait susceptible de porter le corps jaune, pris à 10°, vers 170°, température supérieure à celle de la transformation inverse : ce qui montre que le changement total de l'iodure rouge en iodure jaune ne saurait être instantané. Je rappellerai ici que l'iodure de mercure, dissous dans l'alcool bouillant, peut en être séparé, par refroidissement ou addition d'eau, à l'état d'iodure jaune; il semble donc que ce dernier état préexiste dans certains dissolvants, et peut-être aussi dans certaines combinaisons. La note de la page précédente vient à l'appui de cette observation.

J'arrive aux *sels haloïdes d'argent.*

3. La formation de l'*iodure d'argent* précipité dégage des quantités de chaleur qui peuvent aller en croissant

pendant quelques minutes (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 185). Je vais reprendre cette étude, préciser les conditions du phénomène, ses limites et ses relations avec l'état antérieur des corps générateurs.

L'ordre relatif suivant lequel on mêle les liqueurs est ici fort important. L'iodure de potassium étant versé dans l'azotate d'argent, les états se succèdent si vite que le thermomètre indique seulement l'état final, au bout du temps indispensable pour que cet instrument se mette en équilibre.

$KI(1^{éq} = 2^{lit})$ versé dans $AzO^6Ag(1^{éq} = 8^{lit})$, à 11°, dégage :

Après une demi-min. $+ 26^{Cal},9$; $+ 26^{Cal},8$; $+ 26^{Cal},9$ (3 ess.).

Au contraire, $AzO^6Ag(^{éq} = 2^{lit})$ versé dans $KI(1^{éq} = 8^{lit})$, à 11°, la liqueur étant mélangée très vivement, a dégagé :

	Cal
Après une demi-minute.....	+ 21,06
Après une minute.....	+ 23,67
Après une minute et demie.. ..	+ 26,20
Après deux minutes.....	+ 26,72

Le dernier chiffre représente une valeur identique avec $+ 26^{Cal},9$, si l'on tient compte des dilutions inégales, lesquelles représentent, d'après des expériences directes, $+ 0^{Cal},16$.

Ainsi l'état final des deux précipités étant le même, l'état initial de l'iodure d'argent peut varier de $+ 6^{Cal},6$; chiffre inférieur sans doute à celui que l'on observerait, si l'on pouvait saisir le précipité à l'instant même de sa formation, et dans les conditions où sa constitution se rapproche le plus possible de celle de l'iodure alcalin dont il dérive [1].

---

[1] *Voir* mes observations analogues sur les carbonates d'argent et de

Pour assigner la limite de ces changements, au bout d'un temps quelconque, j'amène l'iodure d'argent à un état final toujours identique, en le dissolvant dans le cyanure de potassium.

(1) Redissolution immédiate de AgI précipité, en versant dans la liqueur même 3KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+8^{Cal},17$ et $+8^{Cal},0$
(2) AgI humide, lavé par décantation, après 48^h de repos	$+8^{Cal},2$

Examinons également l'iodure d'argent séché à 200° et ce même corps cristallisé (¹).

	Cal
(3) AgI préc. rediss. imméd. dans 6KCy ($1^{éq}=2^{lit}$).	+ 10,1
(4) AgI séché à 200°.....	+ 10,2
(5) AgI en beaux cristaux, datant de douze ans...	+ 10,4
(6) AgI cristallisé, de préparation récente	+ 10,1

Tous les états amorphes réalisés, soit au bout de quelques minutes, soit par la conservation à froid, soit par l'échauffement à 200°, sont donc identiques, contrairement à ce que l'on aurait pu croire.

En outre, ces états amorphes sont transformables dans l'état cristallisé, en vertu d'une série de travaux moléculaires dont la somme est sensiblement nulle.

On a encore pour la *formation depuis les éléments*

Ag + I solide = AgI cristallisé..	$+14^{Cal},3$
Ag + I solide = AgI amorphe.....	$+7^{Cal},7$ à $+14^{Cal},3$.

---

plomb, sur les oxydes de chrome et d'aluminium, etc. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 174, 176 et 177).

(¹) Je dois ce corps, ainsi que le chlorure et le bromure d'argent cristallisés, à l'obligeance de M. Debray. Certains échantillons avaient été préparés il y a douze ans, lors de ses intéressants travaux sur ces composés; d'autres sont de date toute récente.

4. Soit le *chlorure d'argent* précipité.

	Cal
(1) AgCl précipité et redissous aussitôt dans 3 KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°	+ 19,0
(2) AgCl lavé, après quarante-huit heures de repos	+ 18,8
(3) AgCl précipité, redissous aussitôt dans 4 KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+ 20,3
(4) AgCl séché à 200°	+ 20,9
(5) AgCl cristallisé (Debray) ancien	+ 20,6
(6) AgCl cristallisé, autre préparation ancienne	+ 20,3
(7) AgCl cristallisé récent	+ 20,5

La conclusion est la même pour les divers états amorphes, comparés entre eux et avec l'état cristallisé.

Les variations initiales des états amorphes ont été trouvées trop rapides pour être observées, quoiqu'elles existent probablement.

On a d'ailleurs pour la *formation depuis les éléments*

$$Ag + Cl = AgCl \text{ amorphe ou cristallisé} \ldots \quad +29^{Cal},2$$

5. Le *cyanure d'argent* précipité, examiné aussitôt, ou après quarante-huit heures, a été trouvé identique.

$$Ag + Cy = AgCy \text{ amorphe} \ldots \quad +3^{Cal},6$$

6. Le *bromure d'argent* se comporte comme l'iodure :

	Cal
KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans + AzO^6Ag ($1^{éq} = 8^{lit}$) dégage, à 11°	+20,7
AzO^6Ag ($1^{éq} = 2^{lit}$) versé dans KBr ($1^{éq} = 8^{lit}$), dégage d'abord	+17,4

et la chaleur augmente en quelques minutes, jusqu'à $+ 20^{Cal},4$; c'est-à-dire $+ 20^{Cal},6$, en la rapportant aux mêmes dilutions que ci-dessus.

L'écart entre l'état initial et l'état final est de $+ 3^{Cal},0$.

J'ai trouvé encore :

	Cal
(1) AgBr précipité et redissous immédiatement dans 4KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+15,6
(2) AgBr desséché à 200°	+16,0
(3) AgBr cristallisé (récent)	+15,8

Mêmes conclusions pour les états amorphes comparés entre eux, au bout de quelque temps, ainsi que pour l'état cristallisé.

On a dès lors, pour la *formation depuis les éléments,*

Ag + Br liquide = AgBr cristallisé.	$+23^{Cal},7$
Ag + Br liquide = AgBr amorphe.	de $+20^{Cal},7$ à $+23^{Cal},7$

7. Pour pénétrer plus avant dans l'intelligence du phénomène, tâchons de préparer l'iodure d'argent, non par double décomposition, mais en le séparant simplement d'un sel double au moyen de l'eau.

	Cal
(1) AgI, 3KI, HO cristallisé, traité par l'eau à 12°, a absorbé	−15,7
Et le précipité, redissous dans 12KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), a dégagé	+11,8

L'état stable de l'iodure d'argent aurait produit $+10^{Cal},2$. Il y a donc un excès de $+1^{Cal},6$; ce qui indique un état distinct dans l'iodure d'argent, au moment où il est séparé par l'eau de l'iodure double.

	Cal
(2) 2AgI, 3KI, 2HO cristallisé, traité par l'eau	−16,0
Puis le thermomètre remonte; en deux minutes, il se dégage	+ 0,7
La dissolution dans 12KCy dégage alors	+20,0 ou $10^{Cal},0 \times 2$.

L'iodure avait donc atteint sa stabilité définitive au bout de deux minutes.

J'ai fait un grand nombre de mesures analogues.

Ces chiffres donnent lieu à des remarques très intéressantes.

8. En effet, si l'on rapporte la chaleur absorbée, dans la décomposition des iodures doubles d'argent et de potassium par l'eau, à l'état final de l'iodure d'argent, on trouve pour le premier sel : $-14^{Cal},1$;

Pour le second, $-15^{Cal},3$.

Or la dissolution de l'iodure de potassium pur (3KI) dans la même quantité d'eau et à la même température absorbe, d'après mes mesures : $-15^{Cal},96$.

Il en résulte que la combinaison de l'iodure de potassium solide avec l'iodure d'argent stable, même jointe à la combinaison avec l'eau qui constitue les hydrates désignés ci-dessus, absorberait de la chaleur.

Il en est ainsi, du moins si on l'évalue depuis l'état final de l'iodure d'argent. Mais la formation de l'iodure double ayant lieu par synthèse directe, cette absorption de chaleur paraît contraire aux analogies; ce qui conduit à admettre que l'*iodure d'argent*, qui concourt à former la combinaison, y *entre dans cette combinaison non sous son état final, mais sous un certain état initial différent,* et de l'ordre de ceux qui se succèdent réellement lors de sa précipitation.

La conclusion est d'autant plus vraisemblable, que la décomposition de l'iodure double par l'eau manifeste précisément divers états successifs de l'iodure d'argent.

Or la synthèse du composé double aurait lieu avec dégagement de chaleur, si l'on prenait pour état initial le premier de ceux qui ont pu être manifestés par précipitation.

La formation du sel double : AgI, 3KI, HO dégagerait alors : $+4,7$; au lieu d'absorber $-1,19$.

La formation du composé : 2AgI, 3KI, 2HO dégagerait de même : $+12,5$; au lieu d'absorber $-0,7$.

Tout se passerait donc conformément aux règles thermochimiques.

9. Je rappellerai que la synthèse de l'acétylène et celle du sulfure de carbone m'ont déjà donné lieu de développer des observations expérimentales et des considérations théoriques analogues.

Dans le cas du sulfure de carbone en particulier, le carbone régénéré par la décomposition pyrogénée du corps se manifeste en partie sous l'état de graphite, alors même que l'on a employé du charbon de bois pour former le composé (1).

De même l'arc électrique, au moment où il détermine la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène, transforme le carbone en partie en gaz, en partie en un graphite (2) doué de propriétés spéciales.

Or la synthèse de ces composés, aussi bien que celle des iodures doubles d'argent, résulte du concours d'énergies de divers ordres : les unes, empruntées aux actions chimiques proprement dites, lesquelles associent avec dégagement de chaleur les corps composants, pris sous des états convenables ; les autres, empruntées aux actions calorifiques (ou électriques dans le cas de l'acétylène), lesquelles ramènent au préalable les composants à ces états isomériques convenables. Les dernières actions déterminent ainsi, et dans l'acte même de la production de ces états nouveaux, des transformations régressives, comparables aux dissociations, comme il arrive dans les expériences classiques de M. Troost sur le paracyanogène et sur le phosphore rouge. J'ai mis en évidence ce caractère régressif des métamorphoses, par l'étude des équilibres qui les accompagnent, dans la synthèse de l'acétylène et dans celle du sulfure de carbone : nous le retrouverons tout à l'heure dans l'étude des iodures doubles.

10. Les changements successifs de l'iodure d'argent, tel

---

(1) Ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 392.

(2) Même Mémoire.

qu'il est formé par précipitation au moyen de l'iodure de potassium, suscitent d'autres remarques, non moins importantes que les précédentes. En effet, tous ces changements s'opèrent dans l'état amorphe. Le passage même de l'état final amorphe à l'état cristallisé ne répond à aucun phénomène thermique notable; c'est-à-dire que la somme des travaux accomplis dans ce passage est sensiblement nulle. C'est précisément ce que j'avais déjà établi pour le passage du soufre amorphe au soufre octaédrique ([1]).

J'ai démontré qu'il en est de même en Chimie organique, toutes les fois que l'on passe d'un certain corps à un corps isomère, de même fonction chimique ([2]).

Au contraire, un dégagement de chaleur notable se produit en général ([3]), lorsqu'il y a changement de condensation (polymérie) ou changement de fonction chimique avec permanence de la condensation ([4]). Mes conclusions à cet égard ont été confirmées par les observations ultérieures de M. Louguinine et de plusieurs autres savants.

On est ainsi conduit à admettre que les variations exothermiques, accomplies dans l'état de l'iodure d'argent, répondent soit à une polymérisation, soit plutôt à un véritable changement de fonction chimique. Ce changement amènerait l'iodure d'argent depuis une constitution analogue à celle des iodures alcalins, qui l'engendrent par leur métamorphose, jusqu'à une constitution comparable à celle de l'iodure de mercure et des sels métalliques proprement dits, dont il se rapproche si étroitement dans l'état cristallisé.

La diversité de constitution des sels haloïdes des mé-

([1]) Ce Recueil, 4e série, t. XXVI, p. 462.

([2]) *Bull. de la Soc. de Chim.*, 2e série, t. XXVIII, p. 530.

([3]) *Leçon sur l'Isomérie, professée devant la Société chimique de Paris, en* 1863 (Hachette). — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 346. *Essai de Méc. Chim.*, t. I, p. 547.

taux alcalins, comparés aux sels correspondants de plomb, de mercure et d'argent, résulte en effet de l'inversion des quantités de chaleur dégagées par l'union des oxydes de ces deux groupes de métaux avec les oxacides et les hydracides. Les oxacides et les hydracides développent à peu près la même quantité de chaleur en s'unissant aux bases alcalines, dans l'état dissous : tandis que les hydracides développent bien plus de chaleur que les oxacides, en s'unissant aux oxydes de plomb, de mercure et surtout d'argent; cette dernière formation l'emportant même sur celle des sels alcalins. Les états multiples de l'iodure d'argent traduiraient cette diversité, l'état instable répondant aux analogies bien connues des sels d'argent avec les sels des métaux alcalins.

SELS DOUBLES (CINQUIÈME MÉMOIRE).

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS DES SELS HALOIDES DE MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

Les données acquises dans les Mémoires précédents permettent d'aborder maintenant l'étude des doubles décompositions dans les dissolutions. Je vais établir, par des expériences très nombreuses et comprenant tous les cas fondamentaux, que ces réactions se passent invariablement d'après le principe du travail maximum; pourvu, bien entendu, que l'on tienne compte de l'existence des sels doubles et des sels acides, ainsi que de leur degré de stabilité dans les dissolutions aqueuses.

C'est ce qui résulte de l'examen des réactions suivantes, que nous allons développer par des mesures thermiques.

Première Partie : *Cyanures et chlorures.* — Les actions réciproques ont été étudiées :

1° En opposant chacun des deux acides au sel mercurique neutre formé par l'autre acide ;

2° En opposant le sel alcalin de l'un des acides au sel mercurique de l'autre acide ; on a pris soin d'ailleurs de faire varier les proportions relatives.

Deuxième Partie : *Cyanures et bromures.* — Elle comprend pareillement :

1° L'action réciproque des acides ;

2° L'action réciproque des sels.

Troisième Partie : *Cyanures et iodures.* — Elle comprend :

1° L'action réciproque des acides ;

2° L'action réciproque des sels ; cette réaction présente des cas très intéressants suivant les proportions relatives, à cause de l'existence des sels doubles et des sels triples examinés dans le premier Mémoire.

Nous tirerons des résultats relatifs aux cyanures un premier ensemble de conclusions générales.

Nous aborderons ensuite les autres sels haloïdes.

La quatrième Partie sera consacrée aux *actions* entre les *bromures et les chlorures*, savoir :

1° Actions réciproques des acides ;

2° Actions réciproques des sels. Ces réactions sont des plus décisives pour la discussion des anciennes opinions sur la thermoneutralité des solutions salines.

Dans la cinquième Partie, j'étudierai les *actions entre les bromures et les iodures :*

1° Actions réciproques des acides ;

2° Actions réciproques des sels.

La sixième Partie enfin roule sur les actions entre les *iodures et les chlorures* :

1° Actions réciproques des acides ;

2° Actions réciproques des sels.

On voit que nous avons examiné tous les cas possibles, lesquels se ramènent à douze séries d'expériences, dans chacune desquelles on a pris soin d'ailleurs de faire varier les proportions relatives. Une telle marche nous permet de faire ces énumérations complètes, sans lesquelles les conclusions manquent de rigueur démonstrative.

Cela fait, nous pourrons exposer les conclusions générales de ce long travail, lesquelles confirment complètement les principes de la Thermochimie, en même temps qu'elles en précisent la signification et les applications.

PREMIÈRE PARTIE.

CYANURES ET CHLORURES.

1° *Action réciproque des acides.*

Opposons d'abord chaque acide au sel neutre formé par l'acide antagoniste.

$$\left\{\begin{array}{ll} HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HCy\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 11^{\circ}\ldots & +5^{Cal},36 \\ HgCy\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HCl\,(1^{éq} = 2^{lit})\ \ldots\ldots\ldots & -0^{Cal},04 \end{array}\right.$$

L'acide cyanhydrique, déplaçant entièrement l'acide chlorhydrique, devrait dégager : $+15,3 - 9,7 = +5,6$; d'après les chaleurs de neutralisation de chacun de ces acides, essayé individuellement. Or, le chiffre ne s'écarte pas sensiblement de $+5,4$, valeur observée; surtout si l'on tient compte des différences de température et de concentration.

J'ai déjà insisté sur ce déplacement total, ou sensiblement, de l'acide chlorhydrique étendu par l'acide cyanhydrique vis-à-vis de l'oxyde de mercure [1]. J'ai montré aussi pourquoi cette réaction est renversée lorsqu'on opère avec le sel anhydre et le gaz chlorhydrique; ce gaz dégageant en plus toute la chaleur perdue dans la formation de ses hydrates en dissolutions étendues.

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 547 à 552.

Avec les solutions concentrées d'hydracide, le déplacement a lieu également, et cela, comme je l'ai établi, suivant la proportion qui répond à la dose d'hydracide libre, c'est-à-dire non combiné à l'eau, existant dans les liqueurs. Je n'ai pas à revenir sur cet ordre de réactions inverses pour le moment.

2° *Actions réciproques des sels alcalins et mercuriques.*

HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°.	$+ 17^{Cal},0$
HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	$+ 0^{Cal},1$

Le calcul, dans l'hypothèse d'une double décomposition complète,

$$HgCl + KCy = HgCy + KCl,$$

donne, à 13°, d'après les quatre chaleurs de neutralisation :

$$(+ 15,3 + 13,8) - (9,6 + 2,9) = + 16^{Cal},6;$$

au lieu de $+ 16^{Cal},9$ observées.

Comme contrôle, on a varié les proportions relatives. Faisons d'abord réagir un excès de cyanure de potassium,

HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + 2KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13°..	$+ 23^{Cal},3$
HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + 8KCy.....	$+ 23^{Cal},5$

Ces chiffres s'accordent avec la transformation ultérieure du cyanure de mercure en cyanure double, HgCy, KCy, laquelle doit donner : avec 2KCy : $+ 23^{Cal},2$;

Avec 4KCy : $+ 23^{Cal},4$.

Au contraire, un excès de chlorure de mercure a peu d'influence,

2HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	$+ 17^{Cal},3$
4HgCl » + KCy »	$+ 17^{Cal},5$

Les petites différences entre ces chiffres et $+ 17^{Cal},0$ sont

attribuables aux dilutions inégales et aux sels doubles ultérieurs. Par exemple, l'on a

$$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HgCy\,(1^{éq} = 4^{lit}) \ldots\ldots\ldots \quad + 0^{Cal},2$$

Enfin la chaleur de formation du cyanure de mercure est telle, qu'elle détermine la décomposition du cyanure double et du chlorure de potassium lui-même par le chlorure de mercure

$$HgCy, KCy\,(1^{éq} = 6^{lit}) + HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}), \text{ à } 9^{\circ}. \quad + 10^{Cal},0$$

Or, la transformation en $2HgCy$ dissous $+ KCl$ dissous exigerait, d'après le calcul : $+ 16,6 - 6,2 = + 10^{Cal},4$.

Le mélange des deux derniers sels donne, d'ailleurs : $+ 0,1$, et même un peu plus avec un excès de KCl (sel double).

DEUXIÈME PARTIE.

CYANURES ET BROMURES.

1° *Actions réciproques des acides.*

$$\left\{\begin{array}{lll} HgBr\,(1^{éq} = 40^{lit}) + HCy\,(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 11^{\circ}. & & + 1,75 \\ HgCy \quad » \quad + HBr \quad » \quad \ldots\ldots & & + 0,3\ (^1) \end{array}\right.$$

La différence de ces deux nombres, $+ 1,45$, répond bien à celle des chaleurs de neutralisation :

$$+ 15,3 - 13,8 = + 1,5;$$

c'est donc celle-ci qui cause le déplacement prépondérant de l'acide bromhydrique par l'acide cyanhydrique. Cependant le nombre de la seconde réaction, sensible malgré la grande dilution, accuse un partage, dû, sans aucun doute, à la formation du bromhydrate de bromure.

---

(1) Ce chiffre varie avec la dilution. A 10°

$$HgCy\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HBr\,(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots \quad + 0,7$$

Il est facile d'en rendre compte, si l'on remarque que cette formation, en présence d'un excès d'acide bromhydrique, peut dégager jusqu'à + 2,7 (*voir* p. 232). Ceci suffit pour donner une somme prépondérante, cette valeur [1] surpassant + 1,5. Mais la formation du sel acide exige la décomposition partielle du cyanure de mercure par l'acide bromhydrique. Il y a dès lors partage, ce partage étant réglé par la dissociation du sel acide; attendu que ce sel ne peut prendre naissance au sein d'une réaction, au delà de la proportion où il existerait isolément en présence de l'eau, les conditions de température et de concentration demeurant les mêmes. D'après les chiffres ci-dessus, les $\frac{1}{5}$ environ de l'oxyde de mercure demeureraient unis à l'acide cyanhydrique, et $\frac{1}{5}$ seulement à l'acide bromhydrique : nombres que je donne sous toutes réserves, à cause des limites d'erreurs possibles pour de si grandes dilutions. En tout cas, il demeure établi que les deux hydracides se font équilibre, même dans des liqueurs très étendues : le partage observé résulte de la formation d'un sel acide, comme lorsqu'on oppose l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, vis-à-vis d'une base alcaline [2].

Avec le sel anhydre et l'hydracide gazeux ou concentré, le déplacement se ferait plus nettement, à cause de l'énergie de l'hydracide anhydre, laquelle surpasse celle de l'acide étendu de toute sa chaleur d'hydratation; conformément à ce que j'ai établi en détail pour l'acide chlorhydrique.

2° *Actions réciproques des sels.*

J'ai opéré avec des proportions relatives diverses.

---

(1) La valeur réelle qui détermine la réaction est plus forte; car le chiffre + 0,7 répond seulement à la fraction réellement combinée dans un système dissocié. Il faudrait rapporter toutes les réactions aux sels cristallisés, tant neutres qu'acides.

(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 642 et suivantes.

Excès de cyanure de potassium.

HgBr cristallisé	+ KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$),	à 10°	+ 11,3
»	+ 2KCy	»	+ 17,3
»	+ 4KCy	»	+ 18,0

Excès de cyanure de mercure.

HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+ KBr ($1^{éq} = 2$)^{lit},	à 12°	+ 0,41
2HgCy »	+ KBr	»	+ 0,48
4HgCy »	+ KBr	»	+ 0,59

Excès de bromure de potassium.

HgCy ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+ 2KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$),	à 10°	+ 0,67
»	+ 4KBr	»	+ 0,97

Observons d'abord, comme vérification, que la différence entre les chaleurs dégagées par les deux actions réciproques

HgBr cristallisé + KCy dissous, et HgCy dissous + KBr dissous,

soit

$$11,3 - 0,4 = + 10,9,$$

est égale à la différence des chaleurs de neutralisation, calculée pour l'état des corps envisagés

$$(15,3 + 13,9) - (15,4 + 2,9) = + 10,9\ (^1).$$

Ceci est une vérification de l'exactitude des résultats.

Interprétons maintenant ces résultats.

Équivalents égaux. — Les deux nombres 11,3 et 10,9 sont si voisins qu'il est permis d'en conclure une double décomposition presque totale de HgBr + KICy en HgCy + KBr; c'est-à-dire que l'échange réciproque des bases entre l'acide bromhydrique et l'acide cyanhydrique représente le phénomène essentiel : *chaque acide demeurant uni à la base avec laquelle il dégage le plus de chaleur.*

---

(1) + 12,6; tous les corps dissous.

Cependant le dégagement de chaleur, + 0,4, produit par l'action inverse du cyanure de mercure sur le bromure de potassium, indique un phénomène ultérieur, tel que la formation du bromocyanure (p. 226) : 2 HgCy, KBr.

En accroissant la dose du cyanure de mercure, on accroît aussi la dose de ce même sel double, d'après les expériences ci-dessus.

Si l'on opère avec $2^{éq}$ de cyanure de potassium, la production du cyanure double (Hg Cy, K Cy) devient au contraire prépondérante. Elle exige *a priori* :

$$+ 10,9 + 6,2 = + 17,1 ;$$

l'expérience a donné + 17,3.

Avec 4KCy, chiffre calculé : + 17,3 ; trouvé : + 18,0.

Au contraire, ce même cyanure double, Hg Cy, K Cy, est décomposé par le bromure de mercure, en régénérant du bromure de potassium et du cyanure de mercure. En effet, j'ai trouvé

$$\text{Hg Cy, K Cy } (1^{éq} = 6^{lit}) + \text{Hg Br } (1^{éq} = 40^{lit}) \ldots \quad + 6^{Cal},4$$

Le calcul, tel qu'il peut être exécuté avec des dilutions moindres, donne : + 12,6 — 6,2 + 0,5 = + 6,9 ; ce qui s'accorde suffisamment, eu égard à la différence des concentrations.

TROISIÈME PARTIE.

CYANURES ET IODURES.

1° *Actions réciproques des acides.*

$$\text{Hg Cy } (1^{éq} = 4^{lit}) + \text{HI } (1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 9^{\circ} \ldots\ldots \quad + 8^{Cal},0$$

Il se forme ainsi HgI précipité.

La double décomposition totale, avec formation de HgI + HCy dissous, exigerait 23,2 — 15,3 = + 7,9 : ce qui concorde avec l'expérience.

On remarquera que le cyanure de mercure est décomposé par l'acide iodhydrique, avec formation d'iodure de mercure; tandis que les actions inverses ont lieu entre l'acide cyanhydrique et le chlorure de mercure, ou le bromure de mercure.

Il y a donc renversement de la réaction, lorsqu'on passe des acides chlorhydrique et bromhydrique à l'acide iodhydrique, ces hydracides étant toujours opposés à l'acide cyanhydrique.

Le renversement est la conséquence de la grandeur relative des chaleurs de neutralisation de ces divers acides par l'oxyde de mercure. En effet, l'acide cyanhydrique

$$(+\ 16^{\text{Cal}},8 \text{ pour le sel solide})$$

surpasse à cet égard les acides bromhydrique

$$(+\ 15^{\text{Cal}},4)$$

et chlorhydrique

$$(+\ 11^{\text{Cal}},0);$$

mais il est surpassé lui-même par l'acide iodhydrique

$$(+\ 23^{\text{Cal}},2).$$

Cependant la réaction n'est pas tout à fait totale et la réaction inverse peut se développer dans une faible mesure. L'iodure de mercure rouge, étant broyé avec une solution d'acide cyanhydrique ($HCy = 2^{\text{lit}}$), s'y dissout en petite quantité, avec un léger abaissement de température : ceci s'explique par la formation des sels acides.

La formation de tels sels résulte très nettement de l'expérience suivante :

$HgCy\ (1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + 4HI\ (1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$, dégage, à 9° : $+\ 10^{\text{Cal}},8$

sans donner lieu à aucun précipité permanent.

L'iodure de mercure se dissout donc ici en dégageant $+\ 2^{\text{Cal}},8$; précisément comme dans l'acide iodhydrique

pur (p. 231). Pour connaître la valeur réelle qui détermine la réaction inverse de l'acide cyanhydrique sur l'iodure de mercure, il conviendrait d'ajouter à ce chiffre la chaleur de formation (non mesurée jusqu'ici) du sel acide cristallisé et la chaleur dégagée par la formation de l'iodocyanure cristallisé (p. 225); puis de comparer la somme de ces trois effets à la chaleur de formation de l'iodure de mercure, au moyen de l'acide iodhydrique et du cyanure de mercure, pris à équivalents égaux.

En tout cas, la réaction inverse de l'acide cyanhydrique sur l'iodure de mercure ne s'exerce que sur de très petites quantités de matière : ce qui s'explique d'abord parce qu'elle présuppose la formation de l'acide iodhydrique par réaction directe, acide indispensable pour engendrer un sel acide, et surtout parce que le sel acide et le sel double dissociés interviennent seulement suivant la proportion où ils peuvent exister isolément, dans les conditions de l'expérience. (Voir, dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 442 et 670, les principes applicables à l'interprétation de cet ordre de réactions).

2° *Actions réciproques des sels.*

Excès de cyanure de potassium.

HgI (rouge crist.)	+ KCy ($1^{éq}=8^{lit}$), à 11° se diss. en dégageant.			+ 5,2
»	+ 2KCy	»	»	+ 9,7
»	+ 4KCy	»	»	+ 9,9

Excès de cyanure de mercure.

KI ($1^{éq}=2^{lit}$)	+ HgCy ($1^{éq}=4^{lit}$), à 14° (1).			+ 1,95
»	+ 2HgCy	»		+ 2,7
»	+ 4HgCy	»		+ 3,0

Excès d'iodure de potassium.

2KI	»	+ HgCy	»	+ 2,3
4KI	»	+ HgCy	»	+ 2,5

(1) Cette liqueur ne tarde pas à déposer des cristaux KI, 2HgCy, 2HO.

La différence expérimentale entre les chaleurs dégagées par les deux actions réciproques

HgI solide + KCy dissous et KI dissous + HgCy dissous,

soit

$$5,2 - 1,95 = +3,2,$$

concorde avec la différence des chaleurs de neutralisation

$$(-23,2 - 2,9) + (15,3 + 13,8) = +3,0;$$

autant du moins qu'on peut l'attendre d'une comparaison faite entre des données si nombreuses : ceci vérifie donc l'exactitude des expériences.

Mais il ne s'agit plus ici, même à équivalents égaux, d'une double décomposition pure et simple, telle que celle de HgI + KCy dissous en HgCy dissous + KI dissous; laquelle dégagerait + 3,0, au lieu de + 5,2. Il y a en outre formation de sels doubles, comme le prouvent les chaleurs observées lorsqu'on mélange en diverses proportions l'iodure de potassium et le cyanure de mercure.

L'addition d'un excès de *cyanure de potassium* KCy, tel que 2KCy ou 4KCy dissous, accroît la chaleur dégagée; et cela dans une proportion telle que la présence de 2KCy donne un résultat thermique, calculable dans l'hypothèse d'un double échange suivi de la formation du sel double HgCy, KCy. En effet, d'après cette hypothèse, en partant de 1^{éq} d'iodure de mercure, HgI, formant 1^{éq} de KI, on doit avoir avec 2KCy :

$$+3,0 + 6,2 = +9,2;$$

avec 4KCy : + 9,4. L'expérience confirme ces prévisions.

Voilà ce qui arrive avec un excès de cyanure de potassium, le maximum thermique répondant alors au sel HgCy, KCy [1].

---

[1] Ces calculs, de même que les suivants, sont établis pour l'état dis-

En présence d'un *excès de cyanure de mercure*, le composé qui dégage le plus de chaleur est, au contraire, le cyanoiodure : KI, 2HgCy, ou plutôt (HgI + HgCy, KCy). $1^{éq}$ d'iodure de potassium, KI, et un excès de cyanure de mercure, donnent en effet un dégagement de chaleur, qui va croissant avec cet excès jusqu'à $+ 3^{Cal}$.

Si l'on part du système équivalent formé par $1^{éq}$ d'iodure de mercure, HgI, $1^{éq}$ de cyanure de potassium, KCy, mis en présence d'un excès de cyanure de mercure, la chaleur dégagée s'élève jusqu'à $+ 6^{Cal}$; tous chiffres d'expérience qui concordent avec la conclusion théorique.

Enfin, si l'on opère avec un *excès d'iodure de potassium*, mis en présence de $1^{éq}$ de cyanure de mercure, le maximum thermique indiqué par la théorie et confirmé par l'expérience répond à la formation simultanée de l'iodure double de mercure et de potassium, 2HgI, KI, et du cyanure double :

$$\begin{aligned} &\text{HgCy dissous} + (n+1)\,\text{KI dissous} \\ &\quad = \tfrac{1}{2}\,\text{HgI dissous dans } (n+\tfrac{1}{2})\,\text{KI} + \tfrac{1}{2}(\text{HgCy, KCy}). \end{aligned}$$

En effet, la formation de HgI dissous dans KI, calculée depuis HgO et HI étendu, dégage

$$+ 23^{Cal},2 + 2^{Cal},8 = + 26^{Cal},0,$$

et celle du cyanure de potassium, calculée depuis KO et KCy, dégage $+ 3^{Cal},0$;

Soit en tout : $+ 29^{Cal},0$, quantité égale à la chaleur de formation du système réciproque :

$$\text{HgCy dissous} + \text{KI dissous},$$

ces deux corps étant pris séparément; soit

$$15,3 + 13,7 = + 29,0.$$

---

sous, afin de simplifier; mais les conclusions demeurent les mêmes, si l'on rapporte tout aux sels solides.

Mais, si l'on admet que la moitié seulement du système initial éprouve cette transformation, le cyanure de potassium formé, $\frac{1}{2}$KCy, s'unira avec le cyanure de mercure excédant, $\frac{1}{2}$HgCy, en dégageant + 3,1 : telle est la réaction qui répond au maximum thermique. Or, l'expérience a donné + 2,5; chiffre un peu plus faible, sans doute à cause de la dissociation partielle des composés, qui est le résultat inévitable de la présence de l'eau (1).

On voit par là que le maximum thermique répond à trois sels doubles distincts, suivant les proportions relatives et l'excès de l'un ou de l'autre des trois composants, savoir :

HgCy, KCy; [HgI, (HgCy, KCy)]; ou bien 2HgI, KI.

Si l'on opère à équivalents égaux, soit avec

KI + HgCy,

soit avec

HgI + KCy,

il est facile de reconnaître, par les rapports des poids équivalents, qu'aucun de ces trois sels doubles ne peut prendre naissance d'une façon exclusive; deux au moins de ces sels doivent donc coexister alors dans les liqueurs.

---

(1) La dissociation des sels doubles dissous et l'accroissement inverse dans l'état de combinaison, produit par un excès des composants, sont encore attestés par les chiffres que voici :

HgI dans 4KI ($1^{éq} = 2^{lit}$) + 2,8; + 2 [HgCy, KCy] ($1^{éq} = 6^{lit}$), à 11°.	+ 0,47
HgI rouge + $2\frac{2}{3}$ [HgCy, KCy] ($1^{éq} = 6^{lit}$) se dissout, en dégageant.	+ 1,6
2KI ($1^{éq} = 1^{lit}$) ajoutés à la liqueur, dégagent en outre.....	+ 2,0

La somme + 2,0 + 1,6 = + 3,6 est suffisamment voisine de

+ 3,3 = + 0,47 + 2,8.

La valeur + 1,6 traduit la transformation de HgI aux dépens de la fraction de KCy rendue libre par la dissociation, qui existe dans la solution de HgCy, KCy. Au contraire :

2KI ($1^{éq} = 2^{lit}$) + HgCl, KCy ($1^{éq} = 6^{lit}$), produit.....	+ 0,00

Le caractère graduel des variations thermiques, produites par l'addition d'un excès croissant de l'un quelconque des trois composants, K Cy, KI, ou Hg Cy, démontre que chacun des sels doubles se trouve en partie dissocié et qu'il tend à se former complètement sous l'influence du composant correspondant. De là une série d'équilibres complexes, réglés par le degré de la dissociation et les proportions relatives.

Ainsi, les principes thermochimiques, interprétés dans leur sens rigoureux, c'est-à-dire en tenant compte de tous les composés (sels doubles et sels acides) susceptibles de se former dans les conditions de l'expérience, et de la grandeur respective de leurs chaleurs de formation, expliquent de la façon la plus précise et la plus minutieuse les déplacements réciproques entre les acides cyanhydrique, iodhydrique et bromhydrique unis aux oxydes de mercure et de potassium. Ils rendent très clairement compte de ces résultats inverses et en apparence contradictoires : tels que la précipitation de l'iodure de mercure, lors du mélange de l'iodure de potassium avec les chlorure et bromure de mercure, ou bien lors du mélange de l'acide iodhydrique avec les chlorure, bromure et même cyanure de mercure étendus, pris à équivalents égaux, opposée à l'absence de précipitation du cyanure de mercure par l'iodure de potassium, et à la redissolution de l'iodure de mercure par le cyanure de potassium.

QUATRIÈME PARTIE.

BROMURES ET CHLORURES.

1° *Actions réciproques des acides.*

$$\left\{\begin{array}{ll} HgBr(1^{éq} = 40^{lit}) + HCl\ (1^{éq} = 8^{lit}),\ \text{à } 11^{\circ}\ldots & +0^{Cal},2 \\ HgCl\ (1^{éq} = 4^{lit}) + HBr(1^{éq} = 2^{lit})\ldots\ldots\ldots & +4^{Cal},4 \end{array}\right.$$

La différence $4,4 - 0,2 = 4,2$ égale sensiblement

$$13,7 - 9,7 = 4,0.$$

Le chiffre $+ 0^{Cal},2$ ne surpasse pas la limite d'erreur pour de telles dilutions.

Un mélange de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique se comporte comme équivalent à l'acide bromhydrique; car on a encore

HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$), 9°, dégage	$+4^{Cal},21$
On ajoute HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+0,12$
	$+4,33$
HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 9°	$+0,50$
On ajoute KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+3,92$
	$+4,42$

Ainsi l'acide bromhydrique déplace à peu près complètement l'acide chlorhydrique vis-à-vis de l'oxyde de mercure, conformément aux prévisions thermiques, et cela sans aucune précipitation.

Cependant un partage serait possible, si la formation simultanée des deux sels acides, tels que HgCl, HCl et HgBr, HBr, rapportée à l'état solide, pouvait dégager une quantité de chaleur supérieure à la différence

$$15^{Cal},4 - 11^{Cal},0 = 4^{Cal},4$$

des chaleurs de formation des sels neutres. Or c'est là une supposition qui n'a rien d'invraisemblable, attendu la chaleur de formation des sels acides, même dilués (p. 232, 233) :

$$+ 1^{Cal},7 + 0^{Cal},5 = + 2^{Cal},2,$$

chiffre qui doit être multiplié par le rapport inverse de la fraction non dissociée, à laquelle il répond. De tels sels, d'ailleurs, ne sauraient intervenir que suivant une fraction correspondante à cette fraction même, qui est minime, au moins pour le chlorure de mercure.

2° *Actions réciproques des sels.*

A équivalents égaux :

	Cal
$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 14°	$+4,25$
$HgBr\,(1^{éq} = 40^{lit}) + KCl\,(1^{aq} = 2^{lit})$	0,0

Or, à cette température, la transformation totale du premier système dans le second exige : $13,7 - 9,5 = +4,2$, ce qui concorde.

De même, HgBr cristallisé se dissout dans KCl ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 14°, en absorbant $-1,6$; au lieu de $-1,7$ dans l'eau pure; ce qui montre qu'il n'y a point de réaction chimique notable, répondant à l'échange réciproque des métaux et des éléments halogènes.

Excès de chlorure de potassium. — Soit maintenant le mélange des deux chlorures dissous à équivalents égaux, tels que $HgBr = 40^{lit} + KCl = 2^{lit}$; ajoutons 3KCl dissous : il se produit un dégagement de chaleur ($+0,45$), indice de la formation d'un sel double; formation appuyée par ce fait que le bromure de mercure est beaucoup plus soluble (dix fois au moins) dans la solution précédente de chlorure de potassium que dans l'eau pure.

Réciproquement, employons un excès de bromure de potassium.

$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 2KBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 14° .... $+6,79$

Ceci répond bien à la formation du bromure de mercure, suivie de celle du bromure double : en effet,

$$+4,2 + 2,5 = +6,7.$$

Au contraire, avec un excès de chlorure de mercure :

$2HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 15° ..... $+4,6$

il y a double échange et formation d'un chlorure double, opérations qui répondent au phénomène thermique observé, car elles produisent $+4,2 + 0,4 = +4,6$.

Cette réaction est la même en présence du chlorure de potassium :

$$2\,HgCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit})$$
$$\text{dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +4^{Cal},9$$

Le calcul donne, pour la formation du bromure de mercure et celle du chlorure double : $+4,2 + 0,43 = +4,63$.

Tous ces chiffres concourent à établir la double décomposition presque totale du chlorure de mercure par le bromure de potassium, dans les dissolutions faites à équivalents égaux : double décomposition prévue par la théorie thermique, mais contraire à l'ancienne opinion de la thermoneutralité saline des solutions, aussi bien qu'à celle d'un partage égal entre les deux acides (théorie véritable de Berthollet).

Cependant un certain partage est rendu possible par la formation simultanée de deux sels doubles, mais seulement dans la proportion où ils existeraient pris isolément.

Rapportons toutes les réactions à l'état solide, comme à un terme de comparaison plus rigoureux,

$$HgCl + KBr = HgBr + KCl, \text{ dégagera}$$
$$(+15,7 + 18,0) - (11,0 + 18,8) = +3,9;$$

valeur peu différente de l'état dissous $(+4,2)$, mais telle que la formation des sels doubles puisse renverser la réaction.

En effet, dans l'état solide,

$$3\,HgCl + 3\,KBr = HgCl, KCl + KCl + KBr, 2\,HgBr$$
$$\text{dégagerait} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +12,9;$$

ce qui surpasse $+11,7$, chiffre répondant à la double décomposition totale.

Le partage est donc possible, et même les deux tiers acquerraient la forme du bromure de mercure, et un tiers la forme du chlorure de mercure, si les sels doubles prennent naissance en totalité. Mais ces sels ne peuvent, je le répète,

exister dans les dissolutions complexes, au delà de la dose qui répond à la dissociation de chacun d'eux, envisagé isolément : c'est donc le degré de leur dissociation qui règle le partage, partage accessoire dès lors, mais attesté par le dégagement de chaleur que produit un excès de chlorure de potassium.

CINQUIÈME PARTIE.

BROMURES ET IODURES.

1° *Actions réciproques des acides.*

HgBr ($1^{éq} = 40^{lit}$) + HI ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 9°.	+ 9,0 (précipité).
HgI rouge + HBr ($1^{éq} = 2^{lit}$), act. sensible.	— 0,1

La réaction totale, avec formation d'iodure de mercure, HgI, exigerait + 9,3; chiffre qui ne s'écarte pas de 9,0 + 0,1 = 9,1; du moins il ne s'en écarte guère au delà des limites d'erreur propres à des solutions aussi diluées. Cependant la seconde réaction montre qu'il y a quelque indice de réaction inverse, dû à la formation des sels acides.

En présence d'un excès d'acide iodhydrique, ce dernier redissout l'iodure de mercure, sans partage sensible.

HgBr cristallisé + 2HI, à 9°, dégage..... + 10,3

Calcul : 9,3 + 2,8 — 1,7 (ch. de diss. de HgBr) = + 10,4.

2° *Actions réciproques des sels.*

HgBr ($1^{éq} = 40^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°..... + 9,53

Il y a donc échange à peu près total. Le calcul indique

$$+ 23,2 - 13,7 = + 9,5.$$

Cependant il y a en réalité un léger partage.

En effet, l'iodure rouge, HgI, broyé avec une solution de bromure alcalin KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$) donne lieu à un iodobromure insoluble orangé; en même temps la liqueur

dissout lentement un peu d'iodure de mercure (ou plutôt de bromure de mercure et d'iodure de potassium, sous forme de sels doubles).

De même,

$2\,HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KBr\,(1^{eq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$
dégage..... $+17,7$

c'est la quantité qui résulterait de la somme des deux actions simples. Il se forme, en réalité, un iodobromure orangé, insoluble, et une dose notable d'iodure de mercure (ou plutôt de sels doubles correspondants) demeure dissoute. Or, la dissolution de ces sels doubles répond à une certaine absorption de chaleur; si donc ils avaient été entièrement séparés sous forme solide, on aurait obtenu un chiffre supérieur à la somme des deux réactions simples.

Ce partage cesse d'être appréciable en présence d'un excès d'iodure de potassium, lequel dissout tout :

$HgBr\,(1^{éq} = 40^{lit}) + 4\,KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 11°..... $+12,9$

Calcul : $+23,2 + 2,9 - 13,6 = +12,4$.

SIXIÈME PARTIE.

IODURES ET CHLORURES.

1° *Actions réciproques des acides.*

$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HI\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 10°.. $+13^{Cal},60$
HgI rouge $+ HCl\,(1^{éq} = 2^{lit})$..... pas d'action sensible
$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 2\,HI\,(1^{éq} = 2^{lit})$: $+15,84$; $+4\,HI$.. $+16,43$

Ces chiffres montrent que, si l'on opère à équivalents égaux, l'acide iodhydrique déplace en totalité, ou sensiblement, l'acide chlorhydrique vis-à-vis de l'oxyde de mercure. Calcul : $+23,2 - 9,7 = +13,5$.

Avec un excès d'acide iodhydrique, l'iodure se dissout et forme un sel acide. Par exemple, avec 4 HI le chiffre calculé 2,8, concorde exactement avec le chiffre trouvé, soit

$$+16,4 - 13,6 = +2,8.$$

Soit encore HgI dissous dans $4\,HI\,(1^{éq} = 2^{lit})$; si l'on y ajoute

$$HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}),$$

il n'y a pas de phénomène thermique sensible.

J'ai reconnu que, dans l'état de dissolution, et pour cet ordre de réactions, l'iodure de potassium, KI, mélangé avec l'acide chlorhydrique, HCl, est équivalent à une solution d'acide iodhydrique pur. C'est ce que montre l'expérience suivante :

$$\left\{\begin{array}{ll} HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit}). & +13,60 \\ HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit}) + HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}). & +13,61 \end{array}\right.$$

Le premier chiffre montre un déplacement total, ou sensiblement, de l'acide chlorhydrique par l'acide iodhydrique. Ce phénomène donne lieu à un précipité, et il est exactement le même qu'avec l'acide bromhydrique, qui n'en produit pas (p. 263). Le caractère commun des deux réactions, c'est la prépondérance thermique qui les détermine.

2° *Actions réciproques des sels.*

A équivalents égaux,

$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 14°..	+13,6	(précipité).
$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 4\,KI$	+16,2	»

Avec un excès d'iodure,

$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 2,5\,KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$.....	+15,60
$HgCl\,(1^{éq} = 4^{lit}) + 3\,KI$.....	+15,82

Il y a dissolution totale.

Ces nombres concordent avec la formation ultérieure de l'iodure double de mercure et de potassium, formation plus prépondérante encore au point de vue thermique, bien qu'elle soit accompagnée par la redissolution du précipité : ce dernier phénomène, contraire aux lois de Berthollet, est très caractéristique.

Les réactions suivantes concordent avec les mêmes interprétations :

$2\,HgCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 14°..... $+ 13,68$
$2\,HgCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit})$. $+ 13,90$

Dans le dernier cas, il se forme des chlorures doubles (dégageant en plus $+ 0,4$).

Le calcul indique d'ailleurs : $+ 13,6 + 0,4 = + 14,0$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

La longue et méthodique étude des doubles décompositions entre les sels haloïdes du mercure, les hydracides et les sels du potassium, que je viens de développer, conduit à des conclusions très simples et très générales :

En présence des hydracides :

1° L'acide qui dégage le plus de chaleur s'unit de préférence avec l'oxyde de mercure, et cela indépendamment de toute considération de force prétendue (acide cyanhydrique opposé à l'acide chlorhydrique) ; que les corps demeurent dissous (chlorure de mercure opposé aux acides bromhydrique ou cyanhydrique) ou qu'ils forment des sels insolubles (acide iodhydrique employé à équivalents égaux, ou bien en excès).

2° Cette réaction est totale, s'il ne se forme pas de composés secondaires, sels acides, hydrates acides, sels doubles, ces corps étant, en outre, tels que leur chaleur de formation compense l'inégalité des chaleurs de neutralisation ; ce qui ne paraît pas avoir lieu lorsqu'on oppose les acides iodhydrique et chlorhydrique étendus.

3° Au contraire, il y a partage, lorsque la chaleur de formation des composés secondaires surpasse la différence des chaleurs de neutralisation :

Soit en raison de la chaleur de formation des hydrates acides, les liqueurs renfermant quelque dose d'acide anhydre

(décomposition du cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré);

Soit en raison de la chaleur de formation des sels acides (acides bromhydrique et cyanhydrique, page 253); dans ce cas, les deux réactions inverses se limitent l'une l'autre, parce que les sels acides sont en partie dissociés et qu'ils ne peuvent se former dans une réaction, au delà de la dose où ils existeraient isolément en présence de l'eau;

Soit enfin en raison de la chaleur de formation des sels doubles; ce qui donne lieu à la même remarque.

Le partage est régi par des lois différentes, suivant qu'il donne naissance uniquement à des corps solubles, ou bien à des précipités; car dans le premier cas l'action dépend du rapport des poids totaux mis en présence; tandis que dans l'autre cas elle dépend des rapports qui existent au contact de la liqueur et du précipité, d'après les règles posées par M. Ditte, et conformément au principe des surfaces de séparation (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 96 et 101).

En présence des sels alcalins, les mêmes notions règlent les réactions. En effet :

4° Le système qui dégage le plus de chaleur se forme de préférence, qu'il s'agisse de corps dissous, ou qu'il s'agisse de corps insolubles; c'est-à-dire que les lois de Berthollet sont tantôt vérifiées, tantôt absolument contredites, suivant que leurs prévisions sont conformes ou contraires aux principes thermochimiques. Les réactions exercées par les cyanures en particulier fournissent à cet égard les vérifications les plus décisives.

5° Dans un grand nombre de cas, le système qui dégage le plus de chaleur est tel que chacun des deux acides s'unit de préférence à la base avec laquelle il dégage aussi le plus de chaleur (cyanure de potassium et chlorure de mercure).

Mais ce n'est pas là une règle absolue; car la chaleur

de formation des sels doubles peut compenser l'inégalité thermique résultant de la seule formation des sels simples : ce que montre la réaction du cyanure de potassium sur l'iodure de mercure, réaction d'autant plus caractéristique qu'elle met en évidence la redissolution d'un précipité, opérée en vertu de la tendance au maximum thermique.

6° Les réactions, ici encore, tendent à devenir totales (cyanure de potassium et chlorure de mercure), toutes les fois que la chaleur de formation des sels doubles n'est pas suffisante pour compenser l'inégalité thermique résultant de l'échange direct des acides et des bases.

7° Au contraire, si cette chaleur de formation est suffisante, il y a partage; mais ce partage est limité, comme toujours, par le degré de dissociation des divers sels doubles coexistant dans les liqueurs.

Ces conclusions traduisent, jusque dans les derniers détails et avec le contrôle précis des résultats numériques, l'étude des doubles décompositions des sels mercuriques; elles écartent toute hypothèse de coefficients affinitaires spécifiques, et elles sont conformes de tous points aux principes établis dans mon *Essai de Mécanique chimique*.

SELS DOUBLES (SIXIÈME MÉMOIRE).

SELS HALOIDES DOUBLES DE L'ARGENT ET DU POTASSUIM;

PAR M. BERTHELOT.

L'étude des doubles décompositions des sels d'argent m'a conduit à mesurer la chaleur même de formation des sels doubles d'argent et de potassium; j'ai rencontré dans cette étude des circonstances spéciales, qui la rendent

beaucoup plus pénible que celle des sels doubles du mercure. Ces obstacles résultent à la fois de la difficulté de préparer les sels doubles d'argent, et de la détermination de l'état moléculaire précis de l'iodure ou du bromure d'argent, auquel il conviendrait d'en rapporter la constitution. En effet, les sels haloïdes d'argent sont susceptibles de plusieurs états isomériques distincts, et ils n'affectent pas, au moment où ils se séparent de leurs sels doubles, le même état qu'ils acquièrent au bout de quelque temps (p. 245, 246).

2. *Iodures doubles.* — J'ai préparé ces corps, en saturant à 70°, avec de l'iodure d'argent récemment précipité, une solution aqueuse d'iodure de potassium, saturée à froid.

1° On obtient d'abord de beaux cristaux brillants, répondant à la formule AgI, 3KI, HO, cristaux déjà signalés par M. Ditte.

Voici mes analyses :

	Trouvé.	Calculé.
AgI.....	31,8	31,7
HO.....	1,3	1,2

2° L'eau mère, évaporée avec ménagement, fournit encore le même sel; puis une concentration ultérieure laisse déposer un nouveau sel cristallisé : AgI, 2KI, HO, d'après mes analyses, lesquelles ont porté sur deux préparations différentes, dont l'une a fourni le même sel dans deux cristallisations, consécutives d'ailleurs, je le répète, à la séparation de l'iodure AgI, 3KI, 3HO. Voici ces analyses :

	Trouvé.			
	1re préparation.	2e préparation.		
		1ers cristaux.	2mes cristaux.	Calculé.
AgI.....	40,6	40,6	40,2	40,8
KI.....	57,5	57,6	57,2	57,6
HO.....	1,5	1,4	2,0	1,6
	99,6	99,6	99,4	100,0

5° En poursuivant l'évaporation, j'ai obtenu un troisième sel, dans deux cristallisations consécutives de l'eau mère, soit : 2AgI, 3KI, 2HO, d'après mes analyses,

	Trouvé.			
	1re cristallisation.		2e cristallisation.	Calculé.
AgI.....	47,0	47,4	46,9	47,7
KI.....	51,0	50,5	51,0	50,5
HO.....	2,0	2,0	1,7	1,8
	100,0	99,9	99,6	100,0

Ce sel semble indiquer l'existence d'un premier composé AgI, KI, lequel n'a pu être isolé.

Tous ces sels doubles sont décomposables par l'eau. Lorsqu'on les abandonne à l'air, ils tombent en déliquescence et la dose d'eau empruntée à l'atmosphère devient même assez grande pour précipiter une portion de l'iodure d'argent, d'abord à l'état amorphe. Mais, au bout de quelques semaines, cet iodure d'argent cristallise au sein de la liqueur mère.

On a déterminé la chaleur de formation de ces sels doubles, en en mesurant la chaleur de dissolution dans une solution de cyanure de potassium, ainsi que la chaleur de dissolution de l'iodure de potassium dans l'eau et celle de l'iodure d'argent dans le cyanure de potassium.

Cette marche est nécessaire pour assurer l'identité de l'état final; attendu que l'action de l'eau sur le sel double fournit l'iodure d'argent sous des états isomériques spéciaux (ce Recueil, p. 246).

Les nombres mêmes des expériences ont été donnés à la p. 245.

Tous calculs faits, on trouve ainsi, suivant l'état de l'iodure d'argent, pris pour origine :

3KI crist. + HO liq. + AgI état final.....	—	1,9
» AgI état initial (p.246).	+	3,7
2KI + HO liq. + AgI état final.....		0,0
» AgI état initial.....	+	5,6
2KI + HO liq. + 2AgI état final.....	—	0,7
» 2AgI état initial.....	+	10,5

Ainsi, le sel double peut être regardé comme formé avec dégagement de chaleur, si on le rapporte à cet état que l'iodure d'argent présente au moment où il vient d'être précipité. Pour l'état final de l'iodure d'argent, il y a eu au contraire absorption de chaleur. La même observation s'applique au composé préparé en fondant ensemble l'iodure d'argent et l'iodure de potassium, pris dans des rapports équivalents. En opérant de la même manière, j'ai trouvé :

AgI + KI = AgI, fondu puis solidifié,		
depuis AgI, état final.....	—	1,8
depuis AgI, état initial.....	+	3,8
AgI + 3KI = AgI, 3KI; depuis AgI état final...	—	0,9
AgI, état initial.....	+	4,7

Observons ici que les résultats obtenus avec les sels cristallisés sont plus sûrs qu'avec les sels fondus, qui peuvent retenir une dose notable de leur chaleur de fusion.

3. *Bromures doubles.* — En dissolvant le bromure d'argent à chaud, dans une solution de bromure de potassium saturée à froid, j'ai obtenu, par refroidissement, un bromure double : AgBr, 3KBr, HO, correspondant à l'un des iodures.

En voici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
AgBr.....	33,2	33,9
KBr.....	65,5	64,5
HO.....	1,3	1,6

Ce bromure a été traité par l'eau, puis par le cyanure de

potassium, comme ci-dessus, dans le calorimètre. On déduit des résultats observés les valeurs suivantes :

3KBr solide + HO liquide + AgBr, état final....	—1,6
AgBr, état initial...	+1,4

J'ai également examiné un composé obtenu en fondant ensemble les deux bromures simples AgBr + KBr, à équivalents égaux. Ce composé est beaucoup plus tenace et difficile à broyer que l'iodure double correspondant. Il est aussi plus difficile à attaquer par l'eau et par le cyanure de potassium, même quand on opère sur un produit passé au tamis de soie. En raison de cette lenteur d'attaque, la correction du refroidissement est plus sensible que pour les autres sels doubles. Ces réserves faites, j'ai obtenu, en suivant la marche indiquée :

	Cal
KBr + AgBr, état final.....	—0,4
AgBr, état initial.....	+2,6

4. *Chlorures doubles.* — On sait que les chlorures alcalins, en solution saturée, dissolvent le chlorure d'argent; des sels doubles ont été signalés. Je n'ai pas réussi à les préparer par voie humide; c'est-à-dire que j'ai toujours obtenu des dépôts renfermant un excès de chlorure d'argent, tel que KCl + 10AgCl, par exemple. Ceci montre qu'il existe un sel double; autrement le chlorure alcalin ne pourrait être entraîné dans le précipité; mais il y existe à l'état de sel double dissocié.

Par fusion ignée, on obtient aisément le système

$$AgCl + KCl.$$

Ce composé se désagrège dans l'eau plus aisément que le bromure double, quoique moins facilement que l'iodure double. Ce corps étant préparé récemment et traité par l'eau dans le calorimètre à 12°, j'ai trouvé qu'il absorbe — 4,3; au lieu de — 4,5 exigé pour le chlorure de potassium.

D'après ces résultats, le sel double est formé avec un phénomène thermique sensiblement nul.

5. En s'appuyant sur les données qui précèdent, il devient possible de rendre compte d'une façon plus précise des réactions inverses, qui s'effectuent avec les sels haloïdes d'argent, attaqué dans une si faible proportion.

Ainsi ces réactions résultent à la fois de l'intervention des sels doubles et des états isomériques divers des sels simples. Pour le moment je n'insisterai que sur ces derniers états. Soit d'abord le chlorure et le bromure d'argent :

AgO s'unissant avec HCl étendu, dégage . . .	+20,9
avec HBr étendu, au début. .	+22,3

Si donc on compare le bromure *précipité* au chlorure, *aux premiers moments de sa formation*, l'écart des chaleurs dégagées, soit + 1,4, ne surpasse guère l'écart qui sépare le bromure de potassium *solide* du chlorure, soit + 0.8. La différence + 0,6 est de nature à être comblée facilement par la chaleur de formation des sels doubles.

Au contraire, l'écart entre les chaleurs de formation (depuis les hydracides et l'oxyde) du bromure et du chlorure d'argent cristallisés, soit + 25,6 — 20,9 = + 4,7, est beaucoup plus difficile à compenser; il est d'ailleurs très voisin de l'écart analogue entre le bromure et le chlorure de mercure cristallisés, soit :

$$+ 15,4 - 11,0 = + 4,4.$$

Ces chiffres montrent bien le double caractère des sels haloïdes d'argent et leurs doubles analogies, d'un côté avec les sels alcalins, dans leur état initial; d'un autre côté, avec les sels métalliques proprement dits, dans leur état final. Entre ces deux états isomériques, on conçoit d'ailleurs l'existence de certains équilibres, comparables

à la dissociation; c'est-à-dire l'existence d'une tension de transformation, analogue à celle qui a été définie par M. Troost pour les phosphores blanc et rouge, ou pour le cyanogène et le paracyanogène.

7. Les mêmes observations s'appliquent à la comparaison entre l'iodure d'argent et le bromure du même métal.

HBr étendu + AgO dégage,	état initial....	+22,3
	état final.....	+25,6
HI étendu + AgO dégage,	état initial....	+26,5
	état final.....	+32,1

Entre les deux états initials l'écart s'élève à +3,2; entre les deux états finals +6,5.

Observons enfin que les états initials signalés ici sont les premiers qui aient pu être saisis; mais l'origine des transformations successives des sels haloïdes d'argent doit être regardée comme étant encore en deçà : l'écart entre les chaleurs de formation du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent devrait devenir presque nul, s'il était tout à fait comparable à celui des sels alcalins correspondants.

SELS DOUBLES (SEPTIÈME MÉMOIRE).

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS DES SELS HALOIDES D'ARGENT;

PAR M. BERTHELOT.

Les réactions des sels haloïdes d'argent s'opèrent en vertu des mêmes principes que celles des sels haloïdes de mercure, étudiés dans les Mémoires précédents. On observe de même des doubles décompositions directes, représentant le phénomène fondamental, et des phénomènes

inverses, s'effectuant dans certaines conditions sur de faibles quantités de matière.

J'ai examiné dans un autre Mémoire [1] les déplacements réciproques des hydracides combinés avec l'oxyde d'argent, et j'ai dit comment les réactions principales, telles que le déplacement de l'acide chlorhydrique par les acides bromhydrique et iodhydrique, et celui de l'acide bromhydrique par l'acide iodhydrique, sont les conséquences de la théorie thermique :

HCl étendu + AgO, vers 15°, dégage				+20,9
HBr étendu + AgO dég. d'abord..	+22,3	puis.	+25,6 [2]
HI étendu + AgO dég. d'abord..	+26,5	puis.	+32,1

J'ai dit aussi comment ces réactions peuvent être et sont, en effet, renversées, soit en présence de l'eau, soit en son absence, par la formation des sels acides; lorsque celle-ci dégage une quantité de chaleur capable de combler l'intervalle des chaleurs de neutralisation.

De là un partage. Mais l'état de dissociation des sels acides ne leur permet de se former qu'en petite proportion, et l'équilibre résultant est réglé par le degré même de leur dissociation, lorsque tous les produits restent en présence.

L'insolubilité des sels haloïdes d'argent introduit d'ailleurs dans cet ordre de phénomène les conditions spéciales qui régissent l'équilibre des systèmes hétérogènes (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 96 et 101).

Au contraire, si l'un des produits vient à s'éliminer, par volatilité, ou par diffusion dans un dissolvant, on rentre dans les conditions si bien définies par Berthollet, et la réaction inverse peut se développer jusqu'au bout.

Les mêmes règles s'appliquent aux doubles décomposi-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 102.

(2) Ces différences représentent les changements isomériques successifs des précipités (ce Volume, p. 242, 244).

tions entre les sels d'argent et de potassium, comme le prouvent les expériences que je vais présenter.

Dans ces expériences j'ai opéré successivement tous les sels haloïdes d'argent et de potassium, pris deux à deux.

I. — *Cyanures et autres sels haloïdes.*

1. Soit d'abord la formation du cyanure d'argent et celles des cyanures doubles d'argent et de potassium. Ces réactions servent de point de départ à toutes les autres; elles sont définies par les expériences suivantes :

Cyanure d'argent. — Ce sel se produit dans la réaction que voici. Azotate d'argent et cyanure de potassium, à équivalents égaux :

AzO^6Ag ($1^{éq} = 8^{lit}$) + KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°,
dégage ..... $+27^{Cal},8$

Il se forme par là de l'azotate de potasse dissous AzO^6K et du cyanure d'argent AgCy précipité. On déduit des chiffes obtenus de la chaleur de formation du cyanure d'argent par l'acide et la base

HCy étendu + AgO précipité, à 10°..... $+21^{Cal},4$

valeur presque identique à la chaleur dégagée par la chaleur de l'acide chlorhydrique HCl étendu sur l'oxyde d'argent AgO.

2. *Cyanures doubles d'argent et de potassium.* — En ajoutant au système un deuxième équivalent de cyanure alcalin KCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), le précipité se dissout en dégageant : + 6,5 ; ce qui fait en tout : + 33,8.

Un troisième équivalent KCy dégage encore + 0,7 : en tout + 34,5 ; et ce chiffre croît jusque vers + 36,5, avec un grand excès de cyanure.

D'après le nombre + 6,5, joint à la chaleur de dissolution de KCy (— 2,96) et à celle du cyanure double, KCy, AgCy cristallisé (— 8,35), nombres que j'ai me-

surés antérieurement, on calcule la chaleur de formation du sel double :

KCy solide $+ AgCy = KCy, AgCy$ solide, dégage :
$+ 11,9$; sels dissous ..... $+ 6,5$

3. Cela posé, il est facile de prévoir *a priori* et de constater en fait le déplacement de tous les autres hydracides par l'acide cyanhydrique. Voici mes observations :

1° *Chlorure d'argent.*

2. AzO^6Ag ($1^{éq} = 8^{lit}$) + $NaCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°	$+15,9$	$+34,6$
On ajoute $3KCy$ $1^{éq} = 2^{lit}$)	$+18,7$	
Calculé	$+34,5$	

On a encore :

AzO^6Ag ($1^{éq} = 2^{lit}$) + KCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + $2KCy$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°		$+33,6$
Calculé	$+33,8$	

2° *Bromure d'argent.*

AzO^6Ag ($1^{éq} = 2^{lit}$) + KBr ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 10°,7	$+20,7$	$+33,8$
On ajoute $2KCy$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+13,1$	
Calculé	$+33,8$	

3° *Iodure d'argent.*

AzO^6Ag ($1^{éq} = 2^{lit}$) + KI ($1^{éq} = 4^{lit}$), à 10°,7	$+26,7$	$+33,8$
On ajoute $2KCy$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)	$+6,9$	
Calculé	$+33,8$	

A priori, tous les sels haloïdes d'argent doivent être décomposés et redissous par le cyanure de potassium ; attendu que la chaleur de formation des cyanures doubles surpasse la chaleur de formation de tous les sels haloïdes simples d'argent.

Non seulement l'expérience confirme cette prévision générale ; mais elle fournit précisément la quantité de cha-

leur calculée; ce qui prouve que la réaction thermique a lieu réellement. C'est ce qu'établissent les expériences suivantes.

Pour plus de netteté, on a recours au mode opératoire que voici. La redissolution complète des précipités une fois formés étant assez difficile, on peut mêler d'avance le cyanure de potassium avec le chlorure, ou le bromure, ou l'iodure, et verser dans le mélange l'azotate d'argent, en agitant sans cesse : le résultat est plus prompt et plus net.

On a trouvé ainsi : avec $KCl + 2KCy$: $+33,6$;

Avec $KBr + 2KCy$: $+33,9$;

Avec $KI + 2KCy$: $+33,9$.

Le calcul indique $+33,8$, dans les trois circonstances.

On voit que, d'après la théorie, comme d'après l'expérience, la chaleur dégagée est la même dans tous les cas, soit en la présence, soit en l'absence du chlorure, du bromure, de l'iodure.

On conclut de ces nombres que le cyanogène s'empare complètement de l'argent dans tous les cas, en formant un sel double soluble. Il déplace donc entièrement le chlore, le brome, l'iode par double décomposition, malgré l'insolubilité des sels d'argent formés par ces éléments.

Ce n'est pas tout : en effet, la redissolution totale des trois sels prouve qu'il n'y a pas partage sensible.

Enfin, la réaction a lieu avec un dégagement de chaleur exactement égal au chiffre calculé d'après le principe du maximum thermique.

Ces contrôles multiples, qualitatifs et quantitatifs, ne laissent aucun doute sur la nature du phénomène. Voici de nouvelles vérifications.

4. Si l'on réduit à moitié la dose du cyanure alcalin, le sel double soluble prend encore naissance; mais la moitié du sel insoluble antagoniste subsiste, soit à l'état libre, soit plutôt à l'état de sel triple (p. 260) :

Citons d'abord l'iodure :

$$KI\,(1^{éq} = 8^{lit}) + KCy\,(1^{éq} = 2^{lit}),$$

on ajoute

$$AzO^6Ag\,(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 30^{Cal},8$$

La dissolution de l'iodure d'argent est ici partielle, et la chaleur dégagée s'écarte peu de la moyenne

$$\tfrac{1}{2}(26,9 + 33,8) = + 30,4,$$

moyenne calculée dans l'hypothèse de la formation du sel double KCy, AgCy et de l'iodure simple AgI.

De même le bromure et le chlorure :

	Trouvé.	Calculé.
	Cal	Cal
$KBr\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KCy\,(1^{éq} = 2^{lit}) + AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit})$, à 11°	+27,7	+27,2
$KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KCy\,(1^{éq} = 2^{lit}) + AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit})$, à 11°	+26,0	+25,0

Même conclusion, sauf de légers excès dus aux sels triples.

Le cyanure formé en présence d'un autre sel haloïde d'argent donne aussi une somme un peu plus forte, répondant à une certaine production de sel double; c'est ce que montrent les chiffres suivantes

	Trouvé.	Calculé.
	Cal	Cal
$2\,AzO^6Ag\,(1^{éq} = 10^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KCy\,(1^{éq} = 2^{lit})$.	+43,1	+44,2
» + KBr » + KCy » .	+49,2	+48,0
» + KI » + KCy » .	+56,7	+54,2

On trouve donc ici une nouvelle vérification des lois générales posées au début.

II. — *Chlorures, bromures, iodures opposés entre eux.*

1. Lorsqu'on précipite le mélange de deux autres sels haloïdes, pris à équivalents égaux, par deux équivalents d'azotate d'argent, la chaleur dégagée est sensiblement la somme des effets séparés. Ainsi la formation des chlorobromure, chloroiodure, bromoiodure, qui pourraient se

produire dans ces conditions, et dans l'état amorphe où ils se produiraient, ne dégage pas de chaleur notable.

Voici les nombres observés :

$2\,AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + NaCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 10° ..... + 36,6
Calculé ..... 15,9 + 20,7 = + 36,6

$2\,AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + NaCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 10° ..... + 42,8
Calculé ..... 15,9 + 26,9 = + 42,8

$2\,AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 10° ..... + 47,4
Calculé ..... 20,7 + 26,9 = + 47,6

2. Ces expériences doivent être faites en versant la dissolution des sels halogènes, mélangés d'avance, dans l'azotate d'argent; condition d'après laquelle les précipités atteignent de suite l'état le plus stable.

En versant au contraire l'azotate d'argent dans la dissolution des sels alcalins, les précipités traversent, comme je l'ai établi pour les sels séparés (p. 242, 244), toute une série d'états moléculaires spéciaux. J'ai fait les mêmes observations pour les sels mélangés. Ainsi, avec KBr + NaCl, la chaleur a varié de + 34,0 à 36,6; avec KI + NaCl, de + 40,8 à + 42,8; enfin avec KI + KBr, de + 46 à + 47,6.

3. Examinons maintenant comment $1^{éq}$ d'azotate d'argent se répartit en présence de deux sels haloïdes dissous, employés chacun dans la proportion de $1^{éq}$, mêlés à l'avance et versés dans la solution du sel d'argent.

$AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 11° ..... + 20,0
Calculé pour AgI seul : + 20,7; pour AgCl ..... + 15,9

$AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + KCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 11° ..... + 25,8
Calculé pour AgI seul : + 26,9; pour AgCl ..... + 15,9

$AzO^6Ag\,(1^{éq} = 8^{lit}) + KBr\,(1^{éq} = 2^{lit}) + KI\,(1^{éq} = 2^{lit})$,
à 11° ..... + 26,4
Calculé pour AgI seul : + 26,9; pour AgBr ..... + 20,7

Il résulte de ces nombres que la formation du sel d'argent qui dégage le plus de chaleur est tout à fait prépondérante; qu'il soit soluble comme le cyanure double, ou insoluble comme l'iodure.

4. On arrive à la même conclusion, par une voie plus directe encore, en précipitant le chlorure d'argent, sous un poids exactement connu, par le mélange de deux liqueurs titrées. On lave le précipité avec précaution, de façon à ne rien perdre, puis on le met tout humide au contact avec une solution titrée de bromure de potassium, on agite, et l'on mesure la chaleur dégagée (en tenant compte du poids de l'eau adhérente au précipité). J'ai trouvé ainsi :

AgCl précipité + 4KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$) : dans l'espace de huit à dix minutes il se dégage : + 4,4.

L'action continue de plus en plus lentement.

Le changement complet en AgBr exigerait : + 4,8.

AgBr précipité + 4KI ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 10°, en cinq minutes, + 6,0. L'action continue.

Le changement complet en AgI exigerait : + 6,2.

La formation du bromure d'argent dans le premier cas, celle de l'iodure d'argent dans le second, résultent de leur prépondérance thermique.

5. Cependant il y a un léger partage et une action inverse. C'est ce qui résulte des chiffres que voici :

AgI précipité + 4KBr ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, en dix minutes.....	+ 0,5 environ
AgBr précipité + 4KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 10°, en onze minutes..... ..	+ 0,4 environ

En même temps, il entre en dissolution une dose sensible d'iodure de potassium, dans le premier cas; de bromure de potassium, dans le second.

Il y a donc déplacement inverse, phénomène sur lequel M. Potilitzine a appelé récemment l'attention. Ce phéno-

mène, qui se développe peu à peu, atteint seulement quelques centièmes de matière; mais il est moins simple que le savant auteur russe ne l'a supposé.

6. C'est ce que montrent les *dégagements* de chaleur, faibles, mais pourtant sensibles, que je viens de signaler. Ils montrent qu'il *ne s'agit pas d'une substitution pure et simple, laquelle absorberait de la chaleur;* mais ils résultent de la *formation d'un sel double* et de la séparation sous forme solide du sel alcalin, qui en est la conséquence, double phénomène exothermique. En fait, une certaine dose de sel de potassium demeure fixée sur le précipité, comme je l'ai reconnu par l'analyse, en comparant la dose de ce sel à celle qui aurait été contenue normalement dans l'eau d'imbibition.

La formation de ces sels doubles peut être constatée plus facilement encore, en faisant digérer : soit le chlorure d'argent précipité avec une solution de chlorure de potassium ($KCl = 2^{lit}$);

Soit le bromure d'argent, avec le bromure de potassium ($KBr = 2^{lit}$);

Soit l'iodure d'argent, avec l'iodure de potassium ($KI = 2^{lit}$).

Il s'agit ici de sels doubles, faciles à préparer par voie sèche et dont certains peuvent être obtenus sous forme cristallisée, par voie humide : je les ai étudiés dans le Mémoire précédent.

7. Ces sels doubles jouent le même rôle que les sels acides, dont j'ai étudié précédemment l'influence. (Ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 85, 102). Ils sont les intermédiaires véritables des déplacements inverses, avec les sels d'argent comme avec les sels de mercure, par voie humide aussi bien que par voie sèche.

Les conditions de leur formation de plus en plus complète, à partir des sels simples qui les composent, c'est-à-dire l'emploi d'un excès du sel alcalin et celui des solu-

tions concentrées, sont précisément les conditions qui règlent les décompositions inverses. On s'explique par là que les déplacements inverses dans des liqueurs étendues, surtout lorsqu'on opère à équivalents égaux et sans renouveler les liqueurs, ne puissent dépasser quelques centièmes avec les sels d'argent : cette limite répond à la dissociation des sels doubles. Dans le cas des sels insolubles, d'ailleurs, la dissociation est réglée par les rapports de composition qui s'établissent au contact de la liqueur et du précipité, et d'après les lois établies par M. Ditte (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 101).

8. Ce sont là des circonstances très fréquentes dans la formation des précipités. Tous les analystes ont remarqué comment certains précipités, et même la plupart d'entre eux, sont souillés par de petites quantités des sels contenus dans les liqueurs où ils se sont formés : sels étrangers retenus obstinément et qui ne peuvent être éliminés que par des lavages extrêmement prolongés. Ces traces de matière résultent précisément de la formation des sels doubles et des équilibres de dissociation établis entre le précipité et la liqueur qui l'enveloppe. On voit quelle en est l'importance dans les questions de statique chimique.

9. Essayons de donner une évaluation de la quantité de chaleur qui détermine ces réactions inverses, en tenant compte des sels doubles et des états isomériques divers des sels haloïdes d'argent.

Soit, par exemple, la décomposition partielle de l'iodure d'argent par le bromure de potassium, décomposition limitée et très faible, d'ailleurs, lorsqu'on opère à équivalents égaux.

Je reproduirai d'abord les chaleurs de neutralisation de l'oxyde d'argent par les deux hydracides, en rappelant que celles de l'oxyde de potassium sont, pour ces deux acides, sensiblement égales.

HBr étendu + AgO, dégage,	état initial...	+ 22,3
» »	état final....	+ 25,6
HI étendu + AgO, dégage,	état initial...	+ 26,5
» »	état final....	+ 32,1

Il est probable que la différence des états initials diminuerait encore et tendrait peut-être à s'annuler, si l'on pouvait saisir l'origine même de la réaction.

Sans entrer dans cette évaluation hypothétique, il est facile de remarquer que l'écart réellement observé, soit + 3,2, est moindre que la chaleur de formation des sels doubles cristallisés. Par exemple, les sels étant envisagés dans leur état initial, et les sels doubles cristallisés, tels que je les ai analysés :

$$3\,AgI + n\,KBr + 3\,HO = AgI, 2KI, HO + 2(AgBr, 3KBr, HO)$$
$$+ (n - 8)KBr \text{ dégage....} \quad -6,4 + 5,6 + 2,8 = +2,0.$$

L'énergie nécessaire pour renverser la réaction est donc ici présente. Mais la réaction même est limitée par la dissociation des sels doubles.

L'explication des phénomènes demeure donc toujours pareille, c'est-à-dire qu'elle fait entrer en compte, comme on le voit ici, et comme j'ai toujours pris soin de le déclarer, *tous les composés susceptibles d'exister dans les circonstances de l'expérience*, envisagés *chacun suivant les conditions où il peut exister séparément*. Cette manière de combiner les phénomènes est d'ailleurs la seule rationnelle; car on ne saurait négliger des composés qui se forment d'une manière nécessaire.

10 En résumé, le déplacement de l'acide chlorhydrique, uni à l'oxyde d'argent, par les acides bromhydrique et iodhydrique, libres ou combinés avec les alcalis, s'effectue facilement et d'une manière prépondérante, en raison de la prépondérance thermique des derniers acides. De même, le déplacement de l'acide bromhydrique par l'acide iodhydrique.

Ces déplacements seraient exclusifs, s'il n'existait ni sels acides, ni sels doubles. L'influence des sels acides a été étudiée dans un précédent Mémoire (ce Recueil, 5e série, t. XXIII, p. 85, 102). L'existence des sels doubles agit de la même manière. Par exemple, elle rend possibles les réactions inverses avec le cyanure de potassium : elles sont alors totales et accompagnées par la redissolution du chlorure, du bromure, de l'iodure d'argent; ce qui s'explique par la chaleur de formation du cyanure double, sel stable en présence de l'eau et susceptible de se former en totalité.

Avec les chlorure, bromure, iodure alcalins, les réactions sont pareilles en principe à celles du cyanure; c'est-à-dire qu'il se forme également des sels doubles, susceptibles de donner lieu à certains renversements des réactions. Mais les réactions inverses ne peuvent se développer que jusqu'à la limite marquée par la dissociation des sels doubles; dissociation de plus en plus avancée, à mesure que l'on opère en présence d'une dose d'eau plus considérable, et qui s'oppose dès lors, dans la plupart des cas, à un partage quelque peu notable.

En un mot, tout se réduit avec les sels d'argent, comme avec les sels de mercure, à une action fondamentale, qui résulte des principes thermochimiques, et à une perturbation, qui se déduit des mêmes lois que l'action fondamentale : l'une et l'autre, en effet, répondent au maximum thermique, celui-ci étant appliqué à des composés différents, les uns stables, ce sont les sels simples; les autres dissociés, ce sont les sels acides et les sels doubles.

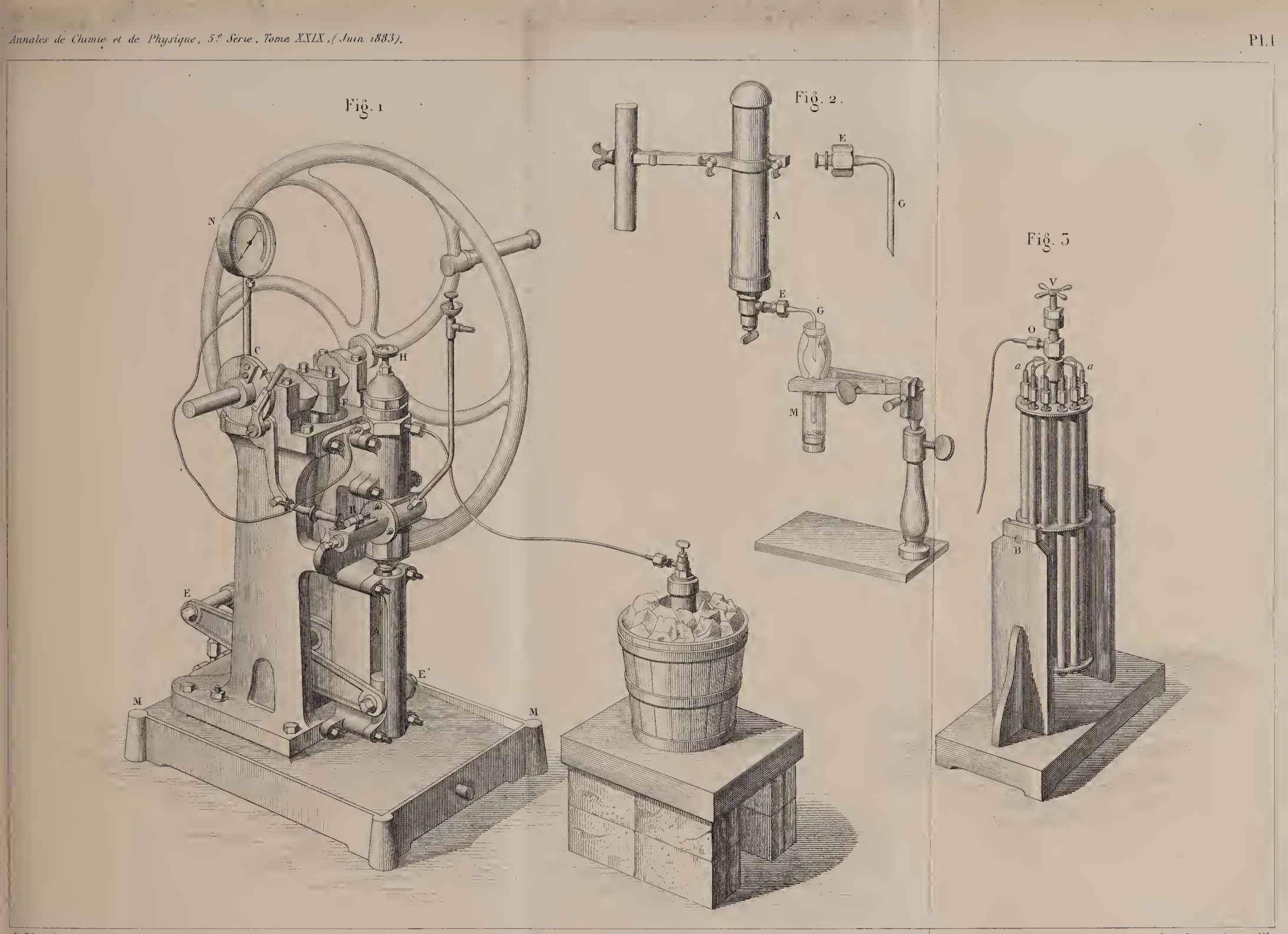


Fig. 1
N
C
H
F
E
A
E'
M
M
Fig. 2.
E
G
A
E
G
M
Fig. 3
V
O
a
a
B

SELS DOUBLES (HUITIÈME MÉMOIRE).

SUR LES IODURES DOUBLES DE PLOMB ET DE POTASSIUM;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai fait, dans le cours de mes recherches sur les sels haloïdes, quelques observations sur les sels doubles du plomb et, en particulier, sur les iodures doubles de plomb et de potassium. Il ne m'a pas paru utile de poursuivre ces recherches dans le même détail que pour les sels de mercure et par les sels d'argent, entre lesquels les sels de plomb viennent se placer par un certain nombre de propriétés. Cependant, j'ai pu m'assurer que les sels doubles de plomb interviennent, aussi bien que les sels doubles d'argent et de mercure, dans les doubles décompositions salines; mais il convient de tenir compte de l'insolubilité de quelques-uns d'entre eux et surtout de la formation des sels basiques, laquelle rend les discussions plus compliquées. M. Ditte, au surplus, en a déjà signalé toute l'importance dans ce Recueil.

Je me bornerai à présenter ici mes propres observations.

I. — *Iodures doubles de plomb et de potassium.*

1. J'ai préparé deux iodures doubles de plomb et de potassium: l'un cristallisé à chaud, KI, PbI, 2HO, obtenu par le refroidissement de la solution de l'iodure de plomb dans une solution concentrée d'iodure de potassium; l'autre cristallisé à plus basse température, en longues et belles aiguilles, 2KI, 3PbI, 6HO. Ce dernier sel (sauf l'eau) a été signalé par M. P. Boullay; M. Ditte a annoncé aussi le

sel KI, PbI, 4HO, qui serait un hydrate différent du premier sel.

Voici mes analyses :

Sel cristallisé à chaud.

	Trouvé.			Calculé,
	1re prép.	2e prép.	3e prép.	PbI, KI, 2HO.
Iode.....	61,0	61,2	61,0	61,3
Plomb....	»	24,9	24,8	25,0
Potassium..	»	»	9,9	9,4
Eau.....	»	»	4,5	4,3
			100,2	100,0

Sel obtenu à température plus basse, en beaux cristaux.

	Trouvé.			Calculé,
	1re prép.	2e prép.	3e prép.	2KI, 3PbI, 6HO.
Iode....	58,8	58,0	58,0	58,9
Plomb...	28,3	28,2	29,2	28,8
Potassium.	7,1	7,2	7,3	0,0
Eau.....	6,0	6,1	5,3	5,0
	100,2	99,5	99,8	100,0

Il existe encore un sel double plus pauvre en iode (55,4) que le précédent.

Pour mesurer la chaleur de formation des deux sels ci-dessus, je les ai traités par l'eau (30 à 40 parties pour 1 partie de sel); ce qui les décompose très sensiblement en iodure de potassium dissous et iodure de plomb insoluble (retenant des traces d'iodure alcalin).

J'ai vérifié d'ailleurs qu'une solution d'iodure de potassium à ce degré de dilution, agitée avec de l'iodure de plomb cristallisé, ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable, bien qu'il se forme peut-être un peu de sel double (*voir* plus loin).

Il en est de même de l'action de l'eau pure sur l'iodure de plomb, comme je l'ai vérifié : ce qui s'explique par la faible solubilité de l'iodure de plomb.

2. Cela posé, j'ai trouvé :

1° KI, PbI, 2HO + eau (1 p. sel + 40 p. eau) à 17°,5	— 7,28
KI, PbI séché à l'étuve	— 5,51

On tire de là tout d'abord

KI, PbI + 2HO liquide	+ 2,31
Eau solide	+ 0,88

On a encore, d'après la chaleur de dissolution de KI, à 18°, dans cette quantité d'eau (—5,07) :

KI + PbI = KI, PbI	+ 0,44

Ainsi la chaleur de formation du sel double, anhydre ou hydraté, est positive :

2° 2KI, 3PbI, 6HO + eau (1 p. sel + 40 p. eau) à 17°,7	—15,82
2KI, 3PbI récemment séché	— 9,64

On tire de là :

2KI, 3PbI + 6HO liquide	+ 6,18
Eau solide	+ 1,9

On a encore

2KI + 3PbI = 2KI, 3PbI	— 0,50

c'est-à-dire que la chaleur de formation du sel anhydre serait négative. En d'autres termes, nous aurions affaire à un sel double formé avec dégagement de chaleur dans l'état d'hydrate et qui subsisterait dans l'état anhydre, en vertu de la permanence du type, tout en étant devenu endothermique; c'est-à-dire que l'énergie nécessaire à sa

constitution aurait été empruntée à la chaleur d'hydratation.

Ce phénomène est conforme d'ailleurs à ce qui se passe dans la formation des combinaisons endothermiques, en général, et spécialement dans la formation des sels doubles préparés par fusion. J'ai montré, en effet (*voir* le Mémoire suivant), que ces derniers sels tendent à reprendre peu à peu leur état stable, c'est-à-dire à régénérer les sels simples. Il est probable qu'il en serait de même de l'iodure double anhydre envisagé ici; tandis que ce sel est stable sous forme d'hydrate.

3. On sait que l'iodure de plomb est un peu soluble dans l'eau; j'ai cherché si cette dissolution produit quelque réaction sur l'acide iodhydrique étendu, ou sur l'iodure de potassium étendu, et j'ai observé des phénomènes assez inattendus.

Soit, en effet, une solution d'iodure de plomb renfermant un demi-gramme environ ($0^{gr},526$) au litre; si l'on y verse quelques gouttes d'acide iodhydrique ($HI = 2^{lit}$), il se produit aussitôt un précipité soyeux d'iodure de plomb, lequel exige une addition d'eau considérable pour se redissoudre.

La solution aqueuse, saturée d'iodure de plomb précipité également par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium (1 partie de sel dans 40 parties d'eau).

Si l'on délaye l'iodure de plomb cristallisé et pur dans une solution d'iodure de potassium ($1^{éq} = 2^{lit}$), on observe d'abord un léger abaissement de température ($0^{\circ},01$ à $0^{\circ},02$), suivi presque aussitôt d'une élévation un peu plus forte ($+0,02$ à $+0,03$). Ceci semble indiquer que l'iodure de plomb se dissout d'abord, puis que le sel double formé peu à peu se reprécipite, conformément aux observations de M. Ditte sur des liqueurs plus concentrées (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 227).

4. *Oxyiodures.*—Les observations précédentes ont été effectuées avec de l'iodure de plomb, préparé exprès et analysé dans mon laboratoire. Ces précautions sont nécessaires : l'iodure de plomb que fournit le commerce renfermait, dans tous les échantillons que j'ai examinés, des matières étrangères (oxyiodures, sels doubles, etc.), que son aspect cristallisé et sa teinte normale ne permettaient pas de soupçonner.

Par exemple, un échantillon a fourni :

I.	52,0
Pb.	45,9
	97,9

Un autre, pris chez un fabricant différent :

I.	54,2
Pb.	44,8
	99,0

La théorie exigerait :

I.	55,1
Pb.	44,9

On voit qu'il y a là un déficit notable sur le total : ce qui répond à la présence de l'oxygène et des métaux étrangers, tels que le potassium. Le rapport équivalent du plomb à l'iode dans les deux analyses surpasse l'unité. L'excès s'élève à un douzième environ dans l'une d'elles. Ceci répond bien à l'existence d'un oxyiodure, en petite quantité d'ailleurs.

II. — *Chlorures doubles et bromures doubles.*

Voici maintenant quelques observations sur les chlorures et bromures doubles de plomb et de potassium. Ces sels ont été signalés et décrits par divers auteurs ; mais les conditions de leur préparation n'ont pas été données avec un détail convenable, et je n'ai pas réussi à les reproduire

sous une forme suffisamment définie. Par exemple, en opérant avec l'azotate de plomb et le bromure de potassium, mêlés en solution étendue, puis en concentrant le mélange, les sels qui ont cristallisé d'abord par refroidissement renfermaient le plomb et le potassium dans le rapport équivalent de 1 : 7.

Par précipitation, le plomb dominait au contraire, et l'analyse a donné le rapport 3 : 1;

La liqueur, concentrée par évaporation, a formé un sel de la composition suivante :

$$3\,PbBr + KBr;$$

La quantité d'eau était telle que tout le bromure alcalin aurait dû demeurer dissous.

Nous avons affaire ici à des sels doubles, mêlés sans doute avec un excès de bromure de plomb; mais aucune de ces substances ne peut être regardée comme un composé défini.

J'ai fait des observations analogues sur le chlorure de plomb : soit précipité, soit séparé par concentration, au sein d'une solution de chlorure de potassium, il en retient une dose très notable, quoique inférieure à celle que constituerait une combinaison définie. Il s'agit sans doute ici d'un sel double dissocié.

La solution aqueuse saturée à froid de bromure de plomb est précipitée par l'acide bromhydrique étendu ($1^{éq} = 2^{lit}$). Lorsqu'on mélange les deux liqueurs, à équivalents égaux, il ne se produit d'abord aucun phénomène thermique : puis il se forme des cristaux, avec une élévation sensible de température. Le bromure de plomb est donc moins soluble dans la solution d'acide bromhydrique étendu que dans l'eau, phénomène qui rappelle les observations relatives à l'iodure de plomb (*voir* p. 292). Au contraire, la solution du bromure de potassium ($1^{éq} = 2^{lit}$) ne précipite pas celle du bromure de plomb.

Le chlorure de plomb en solution aqueuse, saturée à

froid, est précipité de même, lorsqu'on le mélange à équivalents égaux avec une solution, même étendue, d'acide chlorhydrique ($1^{éq} = 2^{lit}$). Le chlorure de potassium ne le précipite pas.

Je n'ai pas poussé plus loin cette étude.

SELS DOUBLES (NEUVIÈME MÉMOIRE).

SUR LES SELS DOUBLES PRÉPARÉS PAR FUSION;

PAR MM. BERTHELOT ET ILOSVAY.

I. — *Objet et méthode.*

1. Les sels doubles peuvent être préparés par deux voies distinctes : par voie humide, c'est-à-dire en faisant réagir en présence de l'eau les sels simples ou les corps susceptibles de leur donner naissance; ou bien par voie sèche, en fondant ensemble les sels simples ou les corps susceptibles de leur donner naissance. C'est ainsi que le mélange des carbonates de potasse et de soude fond plus aisément que chacun des sels séparés (Mitscherlich) : de même le mélange des deux sulfates (Rose). Pour le mélange des deux azotates, on possède même des données plus précises. En effet, d'après Person, ce mélange fond à 220°, au lieu de 333°,5 pour AzO^6K et 306° pour AzO^6Na. De même le mélange des deux sulfates de soude et de baryte, celui des carbonates de soude et de baryte (Berthier), etc.

Quelques-uns des sels doubles ainsi formés manifestent même leur existence par voie humide, soit à l'état de combinaison complète et insoluble, soit dans l'état dissocié; par exemple au sein des précipités, dont ils ralentissent les lavages.

Par voie sèche, ils interviennent dans les réactions et doubles décompositions, en raison de leur chaleur propre de formation et de leur état de dissociation : double condition qui règle les équilibres, aussi bien par voie sèche que par voie humide, le tout conformément aux règles de Statique chimique que l'un de nous a exposées et justifiées par des exemples aussi nombreux que décisifs. C'est dans le dessein de pousser plus loin cette théorie et de préciser le caractère réel des sels doubles formés par voie sèche, au point de vue thermique, que nous avons abordé la présente recherche.

2. Nous avons entrepris l'étude méthodique des sels doubles préparés par fusion et formés par les sels d'un même acide uni aux bases alcalines et alcalino-terreuses, tels que les carbonates, les sulfates, les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium : nous avons aussi étudié les sels formés par un même métal, uni avec plusieurs éléments halogènes distincts, tels que le potassium et le baryum, unis avec le chlore, le brome, l'iode : étude qui peut être regardée comme faisant suite aux recherches de l'un de nous sur les sels haloïdes doubles du mercure, du plomb et de l'argent (*voir* les Mémoires précédents). Le travail actuel comprend en tout quinze sels simples, associés deux à deux, suivant diverses proportions, de façon à constituer quarante et un systèmes doubles, lesquels ont été étudiés d'abord quelques instants après leur solidification, puis deux mois plus tard, afin de permettre aux composés de parvenir à un état final bien déterminé.

3. Nous avons reconnu ainsi que les sels doubles anhydres appartiennent à deux catégories distinctes.

Les uns sont stables, c'est-à-dire qu'ils subsistent indéfiniment à la température ordinaire : tels sont les chlorures doubles de potassium et de magnésium, les sulfates doubles de magnésium et de potassium ou de sodium, les carbonates

doubles de potasse et de soude, etc. De tels sels doubles sont formés, même à froid, avec dégagement de chaleur.

Les autres sels doubles, préparés par voie de fusion à une température rouge ou voisine, subsistent tout d'abord à la température ordinaire, mais non d'une manière définitive; car ils se transforment peu à peu, tantôt rapidement, tantôt lentement, en revenant à l'état de sels simples. Ce sont des combinaisons formées vers le rouge, sans doute avec dégagement de chaleur comme toute combinaison directe. Elles dégagent également de la chaleur en se décomposant, non plus au rouge, mais à la température ordinaire : ce qui explique leur instabilité.

Une telle opposition entre les conditions de leur formation au rouge et à froid résulte de l'inégalité des chaleurs spécifiques et des chaleurs de fusion ; elle impose, comme nous avons eu occasion de le dire souvent, une grande réserve lorsqu'on veut étendre aux réactions produites à de hautes températures les conclusions tirées des chaleurs de formation mesurées à la température ordinaire. Il est clair que les chaleurs de formation doivent être évaluées aux températures mêmes des réactions [1].

4. Exposons les principes thermochimiques sur lesquels reposent les méthodes employées dans notre recherche. La chaleur dégagée par la formation des sels doubles, soit F_t, ne peut, dans presque aucun cas, être mesurée directement. Mais on l'évalue en traitant à froid, par un même dissolvant, employé dans des proportions identiques et à la même température t :

D'une part, le sel double : ce qui produit un dégagement (ou une absorption) de chaleur, D_t;

---

[1] On voit par là qu'il n'est pas légitime d'étendre à des températures très élevées, telles que 2000° ou 3000°, températures de combustion des mélanges gazeux que l'hydrogène forme avec l'oxygène ou le chlore, les conclusions déduites des chaleurs de combinaison mesurées au voisinage de zéro.

D'autre part, ses composants : ce qui produit respectivement des dégagements (ou des absorptions) de chaleur

$$\Delta_t \text{ et } \Delta'_t.$$

On mêle alors les deux dernières solutions [1], ce qui produit encore

$$Q_t.$$

Or on a la relation suivante, entre ces diverses quantités :

$$F_t' = -D_t + \Delta_t + \Delta'_t + Q_t.$$

Observons ici que, lorsqu'il s'agit de sels alcalins ou alcalino-terreux, pris en solutions étendues, la chaleur Q_t dégagée par le mélange des composants est très petite et même négligeable dans la plupart des cas. Il en résulte que :

Toutes les fois que le sel double est formé avec dégagement de chaleur, la chaleur de dissolution du sel double est moindre que la somme de celles des composants. Si la dissolution a lieu avec absorption de chaleur, cette absorption sera nécessairement plus grande pour le sel double que pour les sels composants; afin de compenser l'énergie perdue dans la combinaison.

Mais ces expériences et cette formule sont insuffisantes pour exprimer la chaleur de formation du sel double à une autre température T, au rouge par exemple. Il convient alors de modifier la formule, en tenant compte des chaleurs spécifiques moléculaires, C, C_1 et C_2 des trois sels, évaluées chacune d'après leur valeur moyenne [2] dans l'intervalle $T - t$. Dans le cas où l'on raisonne sur les sels fondus, il convient en outre de faire entrer en

---

[1] Si l'un des composants est insoluble, $\Delta_t = 0$.

[2] Sans qu'il soit fait de distinction à cet égard entre l'état solide et l'état liquide des corps envisagés.

compte leurs chaleurs de fusion respectives, φ, φ_1 et φ_2. On a alors [1]

$$F_T = F_t + (C_1 + C_2 - C)(T - t) + \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi.$$

On voit que la chaleur de formation du sel double à la température T, à laquelle il prend réellement naissance, pourra être fort différente de la même chaleur de formation du même sel à la température t, chaleur calculée d'après les expériences de dissolution faite à la température ordinaire. Elle sera même parfois de signe contraire, pour des valeurs convenables des chaleurs spécifiques et surtout des chaleurs de fusion.

En d'autres termes, un sel double formé avec dégagement de chaleur vers le rouge et dans l'état fondu pourra se présenter, à la température ordinaire, comme un composé formé avec absorption de chaleur.

On connaît déjà plus d'un exemple de combinaison exothermique, susceptible de devenir endothermique par un abaissement de température [2]. Or une telle combinaison représente, dans la plupart des cas, un système provisoire et mobile, lequel tend de lui-même à reprendre son état d'équilibre le plus stable, sous l'influence du temps et de certaines actions mécaniques. Il en est de même de ces *alliages métalliques* qui se réchauffent spontanément, quelque temps après leur solidification; probablement à cause de la décomposition exothermique de quelque composé formé dans l'état de liquidité.

5. Ici se présente une observation. Les sels simples eux-mêmes, récemment fondus et solidifiés, ne prennent pas toujours immédiatement leur état définitif. Person en avait fait la remarque, il y a longtemps, et les physiciens ont observé, à diverses reprises, des faits analogues; nous

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 105.
(2) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 32 et 33.

en avons signalé, nous-mêmes, quelques-uns. Mais, en les examinant de près, il est facile de reconnaître que, toutes les fois qu'il s'agit de *sels simples,* les quantités de chaleur ainsi retenues dans les premiers moments sont très petites. Person a trouvé un écart de $+ 0^{Cal},09$ pour NaCl. L'un de nous a signalé récemment (ce Volume, p. 226, 227), pour HgCl, un écart de $+ 0,4$; pour HgBr : $+ 0,3$.

Nous avons cru utile de reprendre ces mesures, pour les sels simples que nous nous proposions d'associer. Nous avons reconnu que ces écarts, pour les sels étudiés par nous, oscillent entre 0 et $+ 0^{Cal},48$; tandis que pour les sels doubles ils sont souvent beaucoup plus considérables : ce qui s'explique, la séparation des sels simples ajoutant ses effets à ceux de la transformation physique du système.

6. Nous avons alors abordé l'étude des sels doubles, objet principal de notre recherche, et nous avons obtenu sur leur existence et sur leur rôle dans les actions chimiques les résultats qui seront exposés plus loin.

7. Voici quelles sont les divisions de notre Mémoire :

II. *Chaleurs normales de dissolution des sels simples employés dans nos essais.*

III. *Chaleurs de dissolution des mêmes sels récemment fondus.*

IV. *Chaleurs de dissolution des sels doubles, tant récemment fondus que conservés pendant quelques mois.*

V. *Caractères et rôle des sels doubles formés par fusion.*

II. — *Chaleurs normales de dissolution des sels simples.*

1. Avant d'aborder l'étude des sels doubles, il était indispensable de connaître d'abord avec précision la chaleur de dissolution des sels simples employés dans nos essais, à toute température t, voisine de 15°, et dans une quantité

d'eau qui ne s'écarte guère de $100H^2O^2$ pour un poids équivalent du sel.

Rappelons d'abord que le sel doit être desséché sans fusion; la fusion ayant pour effet de modifier sensiblement la chaleur de dissolution, comme nous le montrerons dans la troisième Partie. Cette précaution n'a pas toujours été observée par les expérimentateurs et elle explique certaines divergences entre les nombres des différents auteurs. Les nombres qui vont être donnés ont été établis d'après les mesures de M. Berthelot, déjà publiées dans des Mémoires antérieurs, et d'après celles de M. Thomsen, en y joignant les déterminations des chaleurs spécifiques des dissolutions, par M. de Marignac. Les légers écarts que nous signalerons entre le calcul et l'observation résultent en partie des différences de concentration, qui ne sont pas toujours strictement les mêmes, et en partie des erreurs d'expérience.

2. *Chlorure de potassium :* $KCl = 74^{gr},6$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$-4^{Cal},49 + 0^{Cal},0354(t-15).$$

Voici quelques nombres observés :

			Calculé.
A 18°	— 4,41	(Thomsen)	— 43,8
A 21°	— 4,19	(Berthelot)	— 4,28

A 11°,485	— 4,639	18^{gr} environ dans 500^{gr} d'eau.
A 11°,575	— 4,617	
A 10°,625	— 4,624	

soit en moyenne :

			Calculé.
A 11°,6 ...	— 4,63	(Berthelot et Ilosvay)	— 4,61

3. *Bromure de potassium :* $KBr = 119^{gr},1$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$

(1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$-5^{Cal},24 + 0,0380(t - 15).$$

Voici quelques nombres observés :

		Calculé.
A $10^{o},6$	$-5,45$ (Berthelot) (1)	$-5,41$
A 18°	$-5,08$ (Thomsen)	$-5,13$

4. *Iodure de potassium :* $KI = 166^{gr},1$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100 H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$-5^{Cal},18 + 0,0360(t - 15).$$

Voici quelques nombres observés :

		Calculé.
A 11°	$-5,32$ (Berthelot)	$-5,32$
A 18°	$-5,11$ (Thomsen)	$-5,07$

5. *Chlorure de sodium :* $NaCl = 58^{gr},5$.

La chaleur de dissolution de ce sel, dans $100 H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$-1^{Cal},26 + 0,0295(t - 15).$$

Voici quelques nombres observés :

		Calculé.
A 21°	$-1,08$ (Berthelot) (1)	$-1,08$
A 18°	$-1,18$ (Thomsen)	$-1,17$

A $11^{o},48$	$-1,256$	21^{gr} environ dans 500^{gr} d'eau.
A $11^{o},465$ ...	$-1,271$	
A $11^{o},48$	$-1,269$	

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 104. L'indication des températures données dans ce Mémoire a été parfois négligée par les auteurs qui en ont comparé les nombres avec ceux de M. Thomsen. En en tenant compte, la concordance est généralement très grande, comme on peut le voir dans le présent travail, qui reproduit tous mes nombres antérieurs (B).

(2) *Loco citato.*

Soit en moyenne :

			Calculé.
A 11°,5....	— 1,270	(Berthelot et Ilosvay)	— 1,36

La concentration, dans le dernier cas, est un peu plus forte que celle qui répond à la formule.

6. *Chlorure de baryum :* $BaCl = 104^{gr},1$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (100^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+ 0^{Cal},96 + 0,0348(t - 15).$$

Voici quelques observations :

			Calculé.
A 10°.....	+ 0,82	(Berthelot)	+ 0,79
A 18°.....	+ 1,10	(Berthelot)	+ 1,06
A 18°.....	+ 1,03	(Thomsen)	+ 1,06

7. *Chlorure de strontium :* $SrCl = 79^{gr},3$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+ 5^{Cal},57 + 0,0373(t - 15).$$

Voici quelques observations :

			Calculé.
A 10°.....	+ 5,48	(Berthelot)	+ 5,38
A 18°.....	+ 5,78	(Berthelot)	+ 5,68
A 18°.....	+ 5,57	(Thomsen)	+ 5,68

8. *Chlorure de calcium :* $CaCl = 55^{gr},5$.

Ce sel ne peut être desséché sans fusion, circonstance qui introduit quelque incertitude sur l'identité de son état.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+ 8^{Cal},74 + 0,0362(t - 15).$$

Ceci se rapporte au sel récemment fondu.

Voici quelques observations :

		Calculé.
A 18°	+ 8,70 (Thomsen)	+ 8,85

Fusion récente :

A 12°,0	+ 8,97 (1)	21gr dans 500gr d'eau environ
»	+ 8,71	
»	+ 8,65	
En moyenne...	+ 8,78 (Berthelot et Ilosvay).	
Calculé.....	+ 8,63	

Le même sel, après deux mois de conservation :

A 15°,24.....	+ 8,598	10gr dans 500gr d'eau environ.
A 15°,30.....	+ 8,584	
En moyenne, à 15°,3	+ 8,59	(Berthelot et Ilosvay).
Calculé.....	+ 8,74	

9. *Chlorure de magnésium :* $MgCl = 47^{gr},5$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+ 17^{Cal},74 + 0,0393\,(t - 15).$$

Observations :

A 18°.....	+ 17,86 (Thomsen)

Soit maintenant le sel hydraté : $MgCl, 6HO$ ($101^{gr},5$).

La chaleur de dissolution de cet hydrate, d'après nos mesures, est représentée par la formule

$$+ 1,41 + 0,0123\,(t - 13).$$

10. *Sulfate de potasse :* $SO^4K = 87^{gr},1$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$

(1) Premier essai, le plus voisin de la fusion.

(1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$-3^{Cal},29 + 0,0365(t - 15).$$

Voici quelques observations :

			Calculé.
A 21°,6.....	— 3,02	(Berthelot)	— 3,05
A 18°.....	— 3,18	(Thomsen)	— 3,18

11. *Sulfate de soude :* $SO^4Na = 71^{gr},0$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+0,22 + 0,0263(t - 15).$$

Observations :

			Calculé.
A 21°,5...	+ 0,39	(Berthelot)(1)	+0,39
A + 3°,2.	— 0,095	(Berthelot)	—0,09

12. *Sulfate de magnésie :* $SO^4Mg = 60^{gr},0$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+10^{Cal},00 + 0,0370(t - 15).$$

Observations :

			Calculé.
A 18°....	+ 10,1	(Thomsen)	+ 10,1

Nous avons trouvé, avec un sel chauffé à 320° seulement :

$$+9^{\circ},35 \quad \text{à} \quad 15^{\circ},9.$$

13. *Carbonate de potasse :* $CO^2K = 69^{gr},1$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+3^{Cal},25 + 0,0370(t - 15).$$

---

(1) Voir ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 18, et t. XIV, p. 445.

Observations :

			Calculé.
A 13° (1).....	+3,15	(Berthelot)	+3,18
A 18° (1).....	+3,27	(Berthelot)	+3,25
A 18°.....	+3,24	(Thomsen)	+3,25

A 13°,3 (1)	+3,209	13gr environ dans 500gr d'eau.
»	+3,165	
»	+3,173	
En moyenne.....	+3,182	(Berthelot et Ilosvay).
Calculé.....	+3,19	

14. *Carbonate de soude :* $CO^3Na = 53^{gr},0$.

La chaleur de dissolution de ce sel dans $100H^2O^2$ (1800^{gr}), à la température t, est exprimée par la formule

$$+2,81 + 0,0220(t - 15).$$

Observations :

			Calculé.
A 15°.....	+2,77 (1)	(Berthelot)	+2,81
A 18°.....	+2,82	(Thomsen)	+2,88
»	+2,86	(Berthelot)	+2,88

A 13°,1.....	+2,861	17gr environ dans 500gr d'eau.
»	+2,868	
»	+2,873	
En moyenne.....	+2,87	(Berthelot et Ilosvay).
Calculé	+2,86	

III. — *Chaleurs de dissolution des sels simples récemment fondus.*

1. Nous avons mesuré ces chaleurs de dissolution, afin de les comparer avec celles des sels simplement desséchés ; la dissolution étant opérée à la même température et avec les mêmes quantités d'eau.

Voici nos observations :

(1) Préparé avec le bicarbonate, sans fusion.

2. *Chlorure de potassium.*

Le sel fondu dans un creuset de platine et coulé dans une grande capsule du même métal a été dissous aussitôt. Nous avons trouvé pour sa chaleur de dissolution

$$(KCl = 74^{gr},1).$$

1re expérience :	à 11°,66.	—4,39	20gr environ de sel dans 500gr d'eau.
2e »	à 11°,71.	—4,44	
3e »	à 11°,74.	—4,48	

Le calcul indique pour cette température : — 4,61.

Il y a donc un excès, soit :

Dans la 1re expérience.....	+0,22
Dans la 2e »	+0,17
Dans la 3e »	+0,13

Telle est la dose de chaleur retenue au premier moment; elle diminue avec le temps.

Cet échantillon, conservé pendant deux mois, a fourni :

A 14°,9..... —4,52 et —4,52

Le calcul indique : — 4,50.

Le sel avait donc repris son état normal.

Dans un essai fait sur un autre échantillon fondu, après dix jours seulement de conservation, on a trouvé :

		Calculé.
A 17°,7.....	—4,32	—4,395
A 18°.....	—4,30	—4,38

L'écart avait diminué; cependant il était encore de + 0,075 et + 0,08.

On voit par là que le retour du sel fondu à son état normal est progressif.

3. *Bromure de potassium :* KBr.

20gr de sel récemment fondu dans 500gr d'eau.

A 17°, sel récemment fondu : —4,94 et —4,95.

Calculé : — 5,16.

L'écart est de : + 0,21.

4. *Iodure de potassium :* KI.

20gr de sel récemment fondu dans 500gr d'eau.

A 17°,4, sel récemment fondu : —5,01 et —5,00.

Calculé : — 5,095.

L'écart est de : + 0,09.

5. *Chlorure de sodium :* Na Cl.

20gr de sel récemment fondu dans 500gr d'eau.

		Calculé.	Écart.
A 12°,33...	—1,077	—1,34	+0,26
A 12°,37...	—1,068	—1,33	+0,26
A 12°,46...	—1,057	—1,33	+0,27

Cet écart devrait être réduit à + 0,18, si l'on prenait pour base du calcul les nombres que nous avons observés à 11°,5 (p. 302).

Le même sel, après deux mois de conservation :

		Calculé (1).	Écart.
A 14°,92....	—1,15	—1,17	+0,01
A 14°,99....	—1,16	»	»

Le sel avait donc repris son état normal.

6. *Chlorure de baryum :* Ba Cl.

23gr à 25gr de sel récemment fondu, dans 500gr d'eau.

	Trouvé.	Calculé.	Écart.
A 11°,65....	+0,869	»	»
»	+0,863	»	»
»	+0,878	»	»
Moyenne.	+0,870	+0,84	+0,03

(1) D'après nos expériences à 11°,5.

Chlorure de strontium : SrCl.

Sel récemment fondu.

	Trouvé.	Calculé.	Écart.
A 11°,63...	+5,765	»	»
A 11°,66...	+5,742	»	»
A 11°,68...	+5,736	»	»
Moyenne 11°,66...	+5,75	+5,67	+0,08

Le même sel, après deux mois de conservation :

	Trouvé.	Calculé.	Écart.
A 15°,4.....	+5,810	+5,59	+0,22
»	+5,819	»	»

Ce dernier excès deviendrait presque nul, si l'on prenait comme base du calcul les observations seules de M. Berthelot (p. 303), au lieu de prendre la moyenne entre celles-ci et celles de M. Thomsen.

8. *Chlorure de calcium :* CaCl.

On ne peut pas dessécher ce sel sans le fondre. D'après nos observations citées à la page 304, la chaleur de dissolution du sel récemment fondu surpasse de + 0,15 celle du même sel conservé pendant deux mois.

9. *Sels haloïdes du mercure.* C'est ici le lieu de rappeler les observations de l'un de nous données à la page 226 et d'après lesquelles la dissolution à 13° du chlorure de mercure récemment fondu absorbe :

	Calculé.	Écart.
—1,1	—1,5	+0,4

Celle du bromure de mercure récemment fondu dans le cyanure de potassium donne aussi un écart de + 0,3.

Enfin, entre l'iodure jaune (sel conservé) et l'iodure rouge (récent), l'écart est de + 1,5.

Ce dernier écart répond à une différence d'état moléculaire tellement tranchée que les deux corps sont regardés

comme isomères. Mais la même interprétation paraît applicable à tous les cas analogues.

10. *Sulfate de potasse :* SO^4K.

Sel récemment fondu :

A 11°,8	— 3,21
»	— 3,28
»	— 3,27
Moyenne	— 3,25

D'après le calcul :

—3,40; écart +0,15.

Le même sel après deux mois de conservation :

A 15°,7	— 3,24
»	— 3,29
Moyenne	— 3,255

D'après le calcul :

—3,26; écart nul.

11. *Sulfate de soude :* SO^4Na.

Sel récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,18	+0,591	»	»
A 12°,28	+0,694	»	»
A 12°,32	+0,627	»	»
Moyenne 12°,32	+0,64	+0,17	+0,47

Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,8	+0,49	+0,25	+0,24
A 15°,9	+0,50	+0,25	+0,25
A 17°,6	+0,58	+0,29	+0,29

On voit que ce sel, corps dont l'état vitreux est extrê-

mement caractérisé, n'a pas encore repris son état normal après deux mois de conservation. En raison de son état physique, la dissolution en est d'ailleurs beaucoup plus lente que celle du sulfate de potassium fondu.

12. *Carbonate de potasse :* CO^3K.

Sel récemment fondu :

A 11°,0	+ 3,29
»	+ 3,28
»	+ 3,27
Moyenne	+ 3,28

Le chiffre calculé, d'après les observations faites sur le sel séché sans fusion, est :

+3,11; écart +0,17.

Le même sel, après deux mois de conservation :

A 15°,2	+3,33
»	+3,33

Calculé : +3,26 : l'écart est donc tombé à +0,07.

13. *Carbonate de soude :* CO^3Na.

Sel récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°, 12...	+3,083	»	»
A 10°, 43...	+3,009	»	»
A 10°, 36...	+3,090	»	»
Moyenne 10°, 6....	+3,06	+2,71	+0,35

Le même sel, après deux mois :

	Trouvé.	Calculé.	Écart.
A 15°, 3.....	+3,087		
Autre mesure...	+3,087	+2,81	+0,28

L'écart est encore considérable, même après cette durée de conservation.

Le Tableau ci-dessous résume les écarts relatifs aux sels simples fondus.

	Dissous aussitôt.	Après deux mois.
	Cal	Cal
KCl	+0,17	+0,02
KBr	+0,21	»
KI	+0,09	»
NaCl	+0,18	+0,01
BaCl	+0,03	»
SrCl	+0,08	+0,22 (1)
CaCl	+0,15	»
HgCl	+0,4	»
HgBr	+0,3	»
HgI	+1,5 (sel jaune)	
SO^4K	+0,15	+0,00
SO^4Na (sel vitreux)	+0,47	+0,26
CO^3K	+0,17	+0,07
CO^3Na	+0,35	+0,28

On voit que les sels récemment fondus retiennent en général une dose notable de leur chaleur de fusion, après solidification; en effet, les écarts observés sont tous positifs, ce qui en définit nettement le caractère.

La limite des erreurs d'expérience peut être définie, si l'on remarque que nous avons en général opéré sur 20^{gr} de sel dissous dans 500^{gr} d'eau, en mesurant la température à $\frac{1}{200}$ de degré près. L'erreur calorimétrique sur chaque expérience peut donc s'élever à $2^{cal},3$. Les équivalents des sels étaient pour la plupart 4 à 5 fois plus forts que 20^{gr}; cette erreur monte vers 10^{cal} pour un équivalent de semblables sels : elle serait double pour les sels de mercure, pour les iodures, etc. Or, dans l'évaluation des écarts, deux mesures de cet ordre concourent : l'erreur possible est donc de 20^{cal} environ pour la plupart des sels, et elle peut s'élever à 40^{cal} pour certains.

(1) *Voir* la remarque faite à la page 309.

Ces nombres, étant rapportés à la même unité (grande Calorie) que ceux du Tableau précédent, donneront comme limites d'erreur : $\pm 0^{Cal},02$ à $\pm 0^{Cal},04$; limites dix fois plus petites que celles de la plupart des écarts observés.

Pour les sels doubles, les écarts sont souvent beaucoup plus considérables, ainsi qu'il sera dit bientôt : parfois dans le rapport de 1 : 10; diversité qui justifie notre interprétation. L'un de nous avait trouvé déjà des écarts s'élevant jusqu'à $+ 2^{Cal},6$ pour la chaleur de fusion de l'hydrate de chloral récemment solidifié; mais c'est aussi là un cas dans lequel le système récemment fondu retient un excès d'énergie, à cause de l'état de dissociation partielle de l'hydrate, qui se reconstitue lentement.

IV. — *Chaleurs de dissolution des sels doubles.*

Voici maintenant le Tableau des chaleurs de dissolution observées avec des sels précédents, mélangés deux à deux, dans des rapports équivalents, et fondus ensemble, puis dissous dans 20 à 30 parties d'eau.

On a opéré d'abord :

(I) Avec le système récemment fondu et simplement concassé;

Puis :

(II) Avec le même système, conservé pendant deux mois environ et pulvérisé. Chaque mesure a été répétée deux ou trois fois. Nous comparerons ces chiffres avec la somme des chaleurs normales de dissolution des sels simples, telles qu'elles ont été données pages 300 et suiv. Remarquons ici que les écarts entre les déterminations isolées peuvent être un peu plus grands, à cause de la difficulté d'assurer l'homogénéité des systèmes solidifiés.

Après avoir donné les chiffres observés, nous exposerons les conséquences qui résultent de ces observations.

1° DEUX ÉLÉMENTS HALOGÈNES ASSOCIÉS AU MÊME MÉTAL.

1. *Chlorure et bromure de potassium :* K Cl + K Br.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.
A 15°,5.....	−9,08	−9,69
»	−9,11	

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.
A 17°,3.....	−9,08	−9,57
»	−9,06	

L'écart entre le chiffre trouvé et le chiffre calculé est :

+ 0,58 aussitôt après la fusion;
+ 0,51 deux mois après.

Le système retenait donc une dose notable de sa chaleur de fusion, même après deux mois.

2. *Chlorure et iodure de potassium :* K Cl + KI.

I. Mélange récemment fondu :

	Trouvé.		Calculé.	Écart.
A 16°,2.....	−8,75	−8,78	−9,59	+0,81
A 16°,1.....	−8,81			

II. Le même, après deux mois :

	Trouvé.		Calculé.	Écart.
A 16°, 5....	−9,50	−9,49	−9,56	+0,07
A 16°, 8....	−9,48			

L'écart était considérable au début et fort supérieur à l'écart des sels simples dans les mêmes conditions (+ 0,38); mais il était devenu presque nul au bout de deux mois.

3. *Bromure et iodure de potassium :* KBr + KI.

I. Mélange récemment fondu.

	Trouvé.		Calculé.	Écart.
A 16°,4.....	−9,41	−9,43	−10,32	+0,84
A 16°,3.....	−9,51			

II. Le même après deux mois :

	Trouvé.	Calculé.	Écart.
A 16°,3....	−9,88	−10,30	+0,52
A 17°,6....	−9,91	−10,23	+0,32

4. *Chlorure et bromure de baryum :* Ba Cl + Ba Br.

I. Mélange récemment fondu (15gr de sel pour 500gr d'eau).

A 18°,3.....	+1,87
»	+1,74
Moyenne...	+1,65

II. Le même, après deux mois :

A 18°,3.... +1,61 et +1,61.

En admettant que la chaleur de dissolution à 18° de Ba Cl, soit	+1,10	(Berthelot)
Et celle de Ba Br.....	+2,49	(Thomsen)
Le chiffre calculé serait, à 18°..	+3,59	
Soit, à 18°,3.....	+3,61 environ.	

On voit par là que les deux sels simples ont formé un véritable sel double, avec un dégagement de chaleur égal à $+3,61 - 1,61 = +2^{Cal},0$.

On observera en même temps que ce sel existe tout d'abord avec sa constitution normale; la chaleur de dissolution n'ayant pas varié pendant la conservation.

Ces deux phénomènes sont corrélatifs; car le système, ne possédant pas un excès d'énergie par rapport à ces composants, doit être stable à la température ordinaire.

Ainsi il existe un *chlorobromure de baryum anhydre,* formé avec un dégagement de chaleur égal à $+2^{Cal},0$. Nous aurons occasion de revenir sur son existence et sur le rôle qu'il joue dans certaines réactions chimiques.

5. Pour compléter ce qui est relatif à l'association par voie sèche des deux sels halogènes dérivés du même métal, nous renverrons aux observations de l'un de nous sur les *chloro-iodures de mercure* (ce Volume, p. 218).

2° DEUX MÉTAUX DIFFÉRENTS ASSOCIÉS AU MÊME ÉLÉMENT HALOGÈNE (CHLORURES DOUBLES).

1. *Chlorures de potassium et de sodium.*

A. *A équivalents égaux* : KCl + NaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°	−4,83	−5,86	+0,94
»	−4,84		
»	−4,82		

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,7	−4,90		
»	−5,04		
Moyenne	−4,97	−5,77	+0,80

L'écart est notable et le système n'a pas repris son état initial après deux mois.

M Ostwald a trouvé pour le même système récemment fondu, à 14°,2 : — 3,62.

Après deux mois : — 5,98.

L'état initial est plus fort encore dans ces essais que dans nos expériences. De tels écarts ne présentent pas d'ailleurs des valeurs constantes, attendu que l'état moléculaire traduit par eux est instable.

B. Mélange avec excès de chlorure de potassium : 2KCl + NaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,10.....	—7,303	»	»
A 13°,25.....	—7,272	»	»
A 13°,48.....	—7,193	»	»
13°,3.....	—7,26	—10,41	+3,15

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,7.....	—8,53	—10,27	+1,74
Autre.....	—8,53		

C. Mélange avec excès de chlorure de sodium : KCl + 2NaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 14°,9.....	—5,35	»	»
»	—5,31	»	»
»	—5,56	»	»
Moyenne.....	—5,41	—7,02	+1,61

II. Le même, après deux mois de concentration :

		Calculé.	Écart.
A 14°,8.....	—5,97	»	»
»	—6,01	»	»
Moyenne....	—5,99	—7,03	+1,04

Les écarts sont plus grands avec les mélanges qui renferment un excès d'un des composants que si l'on opère à équivalents égaux, surtout avec un excès de chlorure de potassium. Ces écarts subsistent, d'ailleurs, en partie, même après deux mois de conservation.

2. *Chlorures de potassium et de baryum :* KCl + BaCl.

I. Mélange récemment fondu :

			Calculé.	Écart.
Concassé, à 8°,7.....	—2,50	—2,47	»	»
»	—2,47		»	»
»	—2,44			
Pulvérisé, à 8°,7.....	—2,39	»	—3,97	—1,50

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,0.....	−2,22	−3,67	+1,43
»	−2,24		

L'écart est notable et il a à peine diminué après deux mois.

3. *Chlorures de potassium et de strontium :* KCl + SrCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 14°,9.....	+1,64	+1,09	+0,54
»	+1,62		
»	+1,63		

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,6.....	+1,35	+0,97	+0,38
»	+1,35		

L'écart est sensible.

4. *Chlorures de potassium et de calcium :* KCl + CaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 10°,7.....	+2,64	+3,91	−1,25
A 10°,5.....	+2,67		

II. Le même, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,4.....	+2,94	+4,15	−1,22
»	+2,93		

Ici il y a chaleur dégagée, soit $+1^{Cal},22$ dans la réunion des sels simples, même en les rapportant à la température ordinaire; c'est-à-dire qu'il existe un véritable

Chlorure double de potassium et de calcium.

Ce sel double subsiste ainsi, même à froid, parce qu'il est formé avec perte d'énergie. On conçoit dès lors que sa

chaleur de dissolution ne varie pas d'une manière sensible avec la durée de sa conservation.

L'existence de ce sel double nous amène immédiatement à celle des chlorures doubles de magnésium et de potassium, qui peuvent être obtenus, non seulement par voie sèche, mais même par voie de dissolution et sous forme d'hydrates cristallisés.

5. *Chlorures de potassium et de magnésium.*

A. A équivalents égaux : $KCl + MgCl$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,3	+11,78	+13,08	—1,30
»	+11,76		
»	+11,73		

Le mélange fond facilement. Le sel fondu ne se dissout pas parfaitement dans l'eau et il laisse un léger résidu insoluble.

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,4	+11,69	+13,28	—1,41
»	+11,69		

Ainsi les deux sels anhydres se sont combinés avec dégagement de chaleur.

Ce dégagement a été trouvé d'abord de... + 1,57;
plus tard de ..... + 1,75.

Il semble donc que le sel double retenait d'abord un excès de + 0,14, emprunté à sa chaleur de fusion.

B. Soit le système avec excès de chlorure alcalin : $2KCl + MgCl$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,9	+6,21	»	»
»	+6,27	»	»
»	+6,17	»	»
Moyenne	+6,22	+8,54	—2,23

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,6.....	+6,79	+8,82	—2,07
»	+6,73		

Nous trouvons encore une chaleur de combinaison positive; elle est même un peu plus forte que lorsqu'on opère à équivalents égaux.

La limite des erreurs peut aller ici jusque vers ± 0,1.

C. Système avec excès de chlorure de magnésium : $KCl + 2MgCl$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 16°,4.....	+27,99	»	»
»	+28,09	»	»
»	+28,16	»	»
Moyenne	+28,08	+31,15	—3,07

II. Le même mélange, après deux mois de concentration :

		Calculé.	Écart.
A 18°,3.....	+28,26	»	»
»	+28,17	»	»
Moyenne	+28,21	+31,34	—3,13

On voit que la chaleur de formation du sel double anhydre est plus grande pour ces proportions que pour les précédentes et qu'elle devient à peu près invariable avec le temps.

D. Hydrate cristallisé : $KCl + 2(MgCl, 6HO)$.

A 14°,2.....	—3,13
»	—3,03
Moyenne	—3,08

La somme qui répond aux composants est — 1,72.

La chaleur de combinaison est donc positive et égale à + 1,36.

Ce chiffre est notable, quoique inférieur à la chaleur de formation du sel double anhydre (— 3,46).

Il n'en est pas moins intéressant de contrôler ici l'existence du sel double anhydre, signalé, d'après sa chaleur de formation, par la formation réelle d'un hydrate cristallisable.

Ce sel hydraté a été obtenu en saturant à l'ébullition une solution de chlorure de magnésium, saturée elle-même à froid avec du chlorure de potassium en poudre tamisée, et en laissant refroidir le tout. — L'eau mère concentrée a fourni une deuxième cristallisation du même sel. La troisième cristallisation était du chlorure de magnésium presque pur. Il est digne d'intérêt que, par voie humide, nous n'ayons pas réussi à obtenir un sel double formé à équivalents égaux.

Voici nos analyses :

	Première cristallisation.	Deuxième cristallisation.	Calculé.
KCl.....	27,1	26,5	26,9
MgCl.....	33,8	34,4	34,2

Nous allons maintenant examiner les mélanges renfermant du chlorure de sodium.

6. *Chlorures de sodium et de baryum :* NaCl + BaCl.

I. Mélange récemment fondu :

Le corps simplement concassé :

A 9°,6..... — 0,47.

Le même mélange pulvérisé :

		Calculé.	Écart.
A 9°,7.....	—0,455	»	»
»	—0,469	»	»
»	—0,421	»	»
Moyenne.....	—0,45	—0,65	—0,20

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,3.....	—0,326	—0,41	+0,07
»	—0,333		

L'écart est minime et après deux mois il tend à se confondre avec la limite d'erreur (± 0,06).

7. *Chlorures de sodium et de strontium :* NaCl + SrCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,0.....	+4,375	»	»
»	+4,46	»	»
»	+4,41	»	»
Moyenne...	+4,41	+4,11	+0,30

Ce mélange fond rapidement au rouge.

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,7.....	+4,55	+4,22	+0,32
»	+4,53		

8. *Chlorures de sodium et de calcium :* NaCl + CaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 9°,4.....	+7,484	»	»
»	+7,346	»	»
»	+7,524	»	»
Moyenne....	+7,45	+7,12	+0,32

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,5.....	+7,54	+7,39	+0,13
»	+7,50		

9. *Chlorures de baryum et de strontium :* BaCl + SrCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 14°,9.....	+7,15	+6,53	+0,6
»	+7,14		
»	+7,12		

II. Le même mélange, après sept semaines de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,6.....	+7,04	+6,57	+0,45
»	+7,01		

10. *Chlorures de baryum et de calcium :* BaCl + CaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 15°.....	+10,03	+9,70	+0,37
»	+10,12		
»	+10,08		

II. Le même mélange, après sept semaines de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,4.....	+9,84	+9,73	+0,12
»	+9,87		

11. *Chlorures de strontium et de calcium :* SrCl + CaCl.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 15°.....	+16,29	+14,31	+1,80
»	+16,23		
»	+16,11		

II. Le même mélange, après sept semaines de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,5.....	+15,97	+14,34	+1,69
»	+16,03		

L'écart est notable et il a peu varié dans l'espace de sept semaines.

Les données précédentes comprennent tous les systèmes formés par l'association des chlorures alcalins et terreux, pris deux à deux. Nous allons maintenant passer aux sulfates doubles et aux carbonates doubles.

3° DEUX SULFATES ASSOCIÉS.

1. *Sulfates de potasse et de soude.*

A. Équivalents égaux : $SO^4K + SO^4Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°,6.....	—2,67	—3,23	+0,54
»	—2,72		
»	—2,69		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation,

		Calculé.	Écart.
A 16°,05.....	—2,531	—2,95	+0,41
»	—2,540		

B. Mélange avec excès de sulfate de potasse : $2SO^4K + SO^4Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°,7.....	—6,69	—6,64	+0,02
»	—6,61		
»	—6,67		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 10°,1.....	—6,40	—6,21	+0,16
»	—6,35		

C. Mélange avec excès de sulfate de soude : $SO^4K + 2SO^4Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°,7.....	—1,88	—3,07	+1,18
»	—1,93		
»	—1,92		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 16°,2.....	—1,82	—2,65	+0,84
»	—1,81		

L'écart est surtout sensible avec un excès de sulfate de soude, et il diminue avec le temps, tout en demeurant notable après deux mois.

2. *Sulfates de potasse et de baryte.*

A. Équivalents égaux : $SO^4K + SO^4Ba$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°	−2,76	−3,36	+0,56
»	−2,81		
»	−2,82		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 17°,1	−2,87	−3,22	+0,35
»	−2,875		

B. Excès de sulfate de potasse : $2SO^4K + SO^4Ba$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Ecart.
A 13°,0	−5,93	−6,72	+0,77
»	−5,93		
»	−6,00		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 17°,1	−5,58	−6,44	+0,85
»	−5,595		

La fusion de ces mélanges exige l'emploi du fourneau Perrot. Une petite quantité de matière se trouve parfois réduite sur les bords du creuset par la flamme; cette partie doit être rejetée.

Si le mélange a été refroidi lentement, on trouve au centre de la masse des cristaux de sulfate de baryte. Ceci montre qu'il s'est fait une véritable dissolution du sulfate de baryte, ou plutôt un sel double qui s'est dissocié pendant le refroidissement. Les excès thermiques, subsistant même après deux mois, prouvent que ce sel

double ne se défait à froid que très lentement, malgré son caractère exothermique.

3. *Sulfates de soude et de baryte.*

A. Équivalents égaux : $SO^4Na + SO^4Ba$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
12°,28.....	+0,939	»	»
13°,82.....	+1,075	»	»
14°,17.....	+0,94	»	»
+13°,5.....	+0,98	+0,23	+0,75

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 17°,2.....	+1,08	+0,32	+0,72
»	+0,99		

B. Excès de sulfate de soude : $2SO^4Na + SO^4Ba$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,4.....	+1,355	»	»
»	+1,29	»	»
»	+1,38	»	»
Moyenne.....	+1,34	+0,47	+0,87

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 17°,6...	+0,79	»	»
A 17°,7...	+0,60	»	»
A 17°,2...	+0,56	»	»
Moyenne : A 17°,5...	+0,65	+0,64	+0,01

4. *Sulfates de potasse et de strontium.*

A. Équivalents égaux : $SO^4K + SO^4Sr$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,1.....	−2,35	−3,36	+1,05
»	−2,25		
»	−2,34		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,9.....	—2,86	—3,26	+0,43
»	—2,83		

B. Excès de sulfate de potasse : $2SO^4K + SO^4Sr$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,9.....	—5,22	»	»
»	—5,49	»	»
»	—5,49	»	»
Moyenne.....	—5,30	—6,72	+1,42

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 16°,0.....	—5,83	»	»
»	—5,93	»	»
Moyenne.....	—5,88	—6,51	+0,63

Même remarque que pour les sulfates de potasse et de baryte.

5. *Sulfates de soude et de strontium.*

A. Équivalents égaux : $SO^4Na + SO^4Sr$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 14°,2.....	+1,33	»	»
»	+1,56	»	»
»	+1,53	»	»
Moyenne.....	+1,47	+0,25	+1,22

Autre échantillon pulvérisé, chaleur dégagée après six minutes de dissolution :

		Calculé.	Écart.
A 16°,3	+0,58	+0,30	+0,28

La remarque relative à la durée de l'observation, pour la

mesure de la chaleur de dissolution, est nécessaire; parce que le système semblait continuer à se transformer au sein des liqueurs mêmes. Cette transformation portait d'ailleurs essentiellement sur le précipité.

II. Le même mélange, après cinq semaines de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 16°,1 après une minute de dissol.	+0,85	»	»
» » .	+0,99	»	»
» après deux minutes de dissol.	+0,83	»	»
» » .	+0,87	»	»
Moyenne.....	+0,86	+0,30	+0,56

B. Excès de sulfate de soude : $2SO^4Na + SO^4Sr$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Ecart.
A 13°,2.....	+2,68	»	»
»	+2,51	»	»
»	+2,65	»	»
Moyenne.....	+2,61	+0,44	+2,17

Autre échantillon pulvérisé, chaleur observée après six minutes de dissolution :

		Calculé.	Écart.
A 16°,3.....	+1,65	+0,61	+1,04

II. Le même mélange, après six semaines de conservation :

Le système était grossièrement pulvérisé :

		Calculé.	Ecart.
A 16°,25, après $\frac{1}{4}$ min.	+2,91	»	» »
» $\frac{3}{4}$ min.	+2,72	»	» »
» 3'....	+1,98	»	» »
» 4s....	+2,14	+0,60	de +2,31 à +1,38

On voit ici que l'action de l'eau sur le sel est progres-

sive : soit que le sel double se dissolve d'abord comme tel, pour se décomposer presque aussitôt en ses composants; soit qu'il se forme d'abord dans le calorimètre des sels doubles hydratés insolubles, qui se décomposent ensuite peu à peu au contact du dissolvant.

Ces faits se présentent aussi avec les autres sulfates doubles, mais d'une façon moins marquée que pour le sulfate double de strontium et de soude. Ajoutons que, dans la plupart des cas, les sulfates doubles formés par le sulfate de soude sont plus fusibles, mais plus difficiles à dissoudre dans l'eau que les sels doubles formés par le sulfate de potasse.

6. *Sulfates de potasse et de magnésie :*

$$SO^4K + SO^4Mg.$$

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 17°,0	+3,77	+6,85	−3,20
»	+3,53		

La dissolution de ce sel est excessivement lente, ce qui diminue la précision des mesures. Cette remarque s'applique aussi au sulfate de soude et de magnésie.

II. Le même mélange, après trois semaines de conservation :

On a opéré d'abord sur le mélange pulvérisé, sans précaution spéciale.

A 20°,1	+3,44
»	+3,09

Puis sur le mélange très finement pulvérisé.

A 20°,8	+2,71

La dissolution du dernier système a duré une demi-heure au lieu de cinquante minutes.

Le calcul indique :

		Écart.		
20°,1.....	+7,07	−3,63	et	−3,98
20°,8.....	+7,13	−4,42		»

Ces faits indiquent que :

1° Il se forme réellement un sel double, avec dégagement de chaleur, sel qui peut d'ailleurs être obtenu sous forme d'hydrate cristallisé.

2° Ce sel récemment fondu retient de la chaleur de fusion, qu'il perd peu à peu avec le temps.

3° La pulvérisation accélère cette perte et ramène ainsi le sel double plus rapidement vers son état stable.

7. *Sulfates de soude et de magnésie :* $SO^4Na + SO^4Mg$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 17°,30 ...	+8,61	»	»
A 16°,88 ...	+8,52	»	»
A 16°,93 ...	+8,53	»	»
Moyenne +17°... .	+8,55	+10,30	−1,84

II. Le même mélange, après trois semaines de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 19°,1.....	+8,33	+10,52	−2,18
»	+8,34		

Ceci accuse de même l'existence d'un sel double, qui retient d'abord une certaine dose de chaleur de fusion, puis la perd peu à peu.

4° DEUX CARBONATES ASSOCIÉS.

1. *Carbonates de potasse et de soude.*

A. Équivalents égaux : $CO^3K + CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart (¹).
A 12°	+4,13	»	»
»	+4,12	»	»
»	+4,07	»	»
Moyenne ..	+4,11	+5,88	—1,77

Ce mélange fond aisément au rouge.

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,4.....	+4,06	+6,03	—1,98
»	+4,04		

Ces chiffres indiquent très nettement l'existence d'un sel double, lequel a pu d'ailleurs être obtenu sous forme d'hydrate cristallisé.

Aux débuts de sa conservation, le sel double anhydre retient d'ailleurs une partie de la chaleur de fusion.

B. Excès de carbonate de potasse : $2CO^3K + CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°,9....	+6,436	»	»
A 12°,1....	+6,696	»	»
A 12°,25...	+6,703	»	»
Moyenne 12°,1....	+6,61	+9,02	—2,41

Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,45.....	+6,64	+9,26	+2,63
»	+6,63		

La conclusion est la même que pour le sel préparé à équivalents égaux; la chaleur de formation du sel double

(¹) M. Ostwald a trouvé pour ce même système récemment fondu : — 3,86; après deux mois : — 3,90; à 18°,5.

étant même plus grande, probablement parce qu'il existe plusieurs sels doubles de ce genre.

C. Autre mélange : $3CO^3K + CO^3Na$.

Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,6.....	+12,45	»	»
»	+12,34	»	»
Moyenne.....	+12,10	+12,24	+0,14

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,6.....	+12,09	+12,49	—0,39
»	+12,12		

Ici le sel double offre une chaleur de formation moindre et qui est même masquée au début par la chaleur de fusion retenue. Après deux mois, celle-ci n'est peut-être pas entièrement dissipée.

D. Autre mélange : $4CO^3K + CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,6.....	+15,92	+15,42	+0,52
»	+15,92		
»	+15,96		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,7.....	+15,58	+15,76	—0,23
»	+15,48		

Mêmes remarques.

E. Mélange avec excès de carbonate de soude : $CO^3K + 2CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 11°,1.....	+7,82	»	»
»	+7,70	»	»
»	+7,72	»	»
Moyenne.....	+7,75	+8,55	+0,80

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 14°,8.....	+7,71	+8,87	—1,20
»	+7,62		

La formation du sel double est ici manifeste. Mais, dans les expériences suivantes, elle est de plus en plus masquée par la chaleur de fusion retenue.

F. Autre mélange : $CO^3K + 3CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,8	+11,76	»	»
»	+11,63	»	»
»	+11,52	»	»
Moyenne.....	+11,64	+11,58	—0,06

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 15°,9.....	+11,21	+11,78	—0,55
»	+11,25		

G. Autre mélange : $CO^3K + 4CO^3Na$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 13°,8.....	+15,43	+14,37	+1,08
»	+15,45		
»	+15,47		

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 16°.....	+15,26	+14,61	+0,63
»	+15,21		

2. *Carbonates de potasse et de baryte :* $CO^3K + CO^3Ba$.

Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Écart.
A 12°,5.....	+4,23	»	»
»	+4,32	»	»
»	+4,31	»	»
Moyenne.....	+4,28	+3,16	+1,12

Ce mélange fond au rouge.

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,5.....	+4,52	+3,20	+1,36
»	+4,60		

3. *Carbonates de soude et de baryte :* $CO^3K + CO^3Ba$.

I. Mélange récemment fondu :

		Calculé.	Ecart.
A 12°,7.....	+2,61	+2,76	−0,16
»	+2,57		
»	+2,61		

Ce résultat présente une anomalie singulière; après deux mois, il semble que le mélange contiendrait plus de chaleur qu'à l'origine. Peut être y a-t-il là quelque erreur, tenant au défaut d'homogénéité de la matière, ou à la décomposition commencée du carbonate de baryte pendant la fusion.

II. Le même mélange, après deux mois de conservation :

		Calculé.	Écart.
A 13°,6.....	+3,19	»	»
»	+3,01	»	»
Moyenne.....	+3,10	+2,78	+0,32

La décomposition facile des carbonates de strontium et de chaux nous a empêché de pousser plus loin ces expériences.

V. — *Caractères et rôle des sels doubles formés par fusion.*

1. Voici les résultats généraux qui découlent de nos expériences, relativement à la formation des sels doubles par fusion ignée et à leur rôle dans les réactions chimiques, telles que doubles décompositions, formation de sels ou d'oxydes cristallisés, etc.

2. Un certain nombre de systèmes, formés par l'association ignée de deux sels, présentent une chaleur de dissolution moindre que la somme de celles des composants; la réaction réciproque des deux solutions donnant des effets négligeables. Dès lors, la chaleur de combinaison des deux sels, à la température ordinaire, F_t, est positive. Tels sont :

1° Les *chlorures doubles de potassium et de magnésium* fondus. Pour $MgCl + KCl$:

$F_t = +1,30$, tout d'abord; puis $+1,41$, après deux mois :

la différence des deux valeurs successives est faible, et elle offre le même caractère et le même ordre de grandeur que celle qui existe entre un sel simple récemment fondu et le même sel conservé quelque temps.

Pour $2MgCl + KCl$: $+3,17$, puis $+3,13$;

nombres qui peuvent être regardés comme identiques, à cause des erreurs que comporte la grandeur décuple des chaleurs de dissolution dont ils sont la différence

Pour $2KCl + MgCl$, de même : $+2,32$, puis $+2,09$.

Ces valeurs numériques montrent qu'il existe au moins deux sels doubles distincts.

La proportion $2MgCl + KCl$ répond à un sel cristallisable par voie humide : $KCl, 2MgCl, 12HO$; sel dont la

formation dégage : + 1,36; au lieu de + 3,10 que représente la formation du sel double anhydre.

La perte d'énergie plus grande, observée dans ce dernier état, paraît indiquer que le chlorure de potassium joue dans le sel anhydre un rôle analogue à l'eau de cristallisation du chlorure de magnésium; eau qui persiste dans le sel double, formé avec un moindre dégagement de chaleur.

On explique encore par là pourquoi le chlorure de magnésium, sous forme de sel double, peut être desséché sans perte d'acide chlorhydrique; tandis que l'hydrate du sel simple est décomposé pendant l'évaporation.

2° Le *chlorure de calcium et de potassium* fondu, $KCl + CaCl$, a donné : + 1,25, puis + 1,22; valeurs qui se confondent et qui indiquent l'existence d'un sel double, sans en définir d'ailleurs autrement les proportions.

3° Il en est de même du *chlorobromure de baryum*, $BaCl + BaBr$. En effet, la dissolution du sel double, récemment fondu, a dégagé : + 1,65 à 18°,3; tandis que celle de ses composants dégageait : + 3,61.

D'où résulte la chaleur de combinaison : $+ 2^{Cal},0$.

4° Le *carbonate double de potasse et de soude* fondu, $CO^3K + CO^3Na$, a fourni la chaleur de combinaison : + 1,77, puis + 1,98.

M. de Marignac a décrit un sel double hydraté, formé dans les mêmes rapports.

Par voie sèche, il paraît en exister plusieurs; car $2CO^3K + CO^3Na$ a donné : + 2,41, puis + 2,63.

$CO^3K + 2CO^3Na$ a fourni seulement : + 0,80, puis + 1,20; ce qui pourrait s'expliquer en admettant seulement un sel double formé à équivalents égaux.

Si l'on accroît la proportion de l'un quelconque des deux carbonates, on observe des circonstances singulières : la chaleur de formation des sels doubles diminue et même change de signe. On y reviendra tout à l'heure.

5° Le *sulfate double de potasse et de magnésie*, $SO^4K + SO^4Mg$, fondu, répond à une chaleur de formation : $+3,20$, puis $+4,42$.

Le *sulfate double de sodium et du magnésium*, fondu : $+1,85$, puis $+2,18$.

Ces deux sels doubles sont faciles à préparer par voie humide, dans l'état d'hydrates.

Ainsi l'on peut constater l'existence de toute une série de sels doubles : chlorures doubles, chlorobromures, carbonates doubles, sulfates doubles formés par voie sèche, et qui conservent, même à la température ordinaire, une chaleur de combinaison positive. Dès lors ces sels doubles sont stables, et la plupart d'entre eux susceptibles d'être reproduits par voie humide.

3. Un grand nombre de systèmes, formés par l'association ignée de deux sels, présentent, au contraire, une chaleur de dissolution plus grande que la somme de celles de leurs composants. Avec le temps, l'inégalité va le plus souvent en diminuant, parfois jusqu'à zéro ; c'est-à-dire que les systèmes sont instables.

L'excès thermique ainsi constaté est d'autant plus grand que l'on se rapproche davantage de la température de fusion des systèmes. Certains de ceux-ci dégagent, pendant le refroidissement même, des quantités de chaleur très supérieures à celles qui répondraient à leur chaleur spécifique constatée ultérieurement. On peut citer, par exemple, l'azotate double de soude et de potasse, $AzO^6K + AzO^6Na$, qui dégage vers 76° : $+ 1^{Cal},30$ (1), d'après un calcul fondé sur les données observées par Person.

Ces faits rappellent certains alliages métalliques.

Mais ils ne peuvent être appréciés rigoureusement, que si l'on ramène les systèmes à un état final strictement défini et toujours identique à lui-même : ce que la dissolution

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 262 ; 1849.

permet d'exécuter pour les sels doubles; tandis qu'on ne possède aucune garantie de ce genre pour les alliages. La nécessité de définir rigoureusement l'état final dans la mesure des chaleurs de fusion, en général, ne paraît guère avoir été comprise jusqu'ici (voir *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 564).

De telles variations répondent à l'état antérieur du système fondu: soit qu'il s'agisse de modifications isomériques spéciales, comme pour le soufre; soit qu'il s'agisse de combinaisons formées par fusion d'une façon normale, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur, mais qui deviennent endothermiques pendant le refroidissement (*voir* p. 299).

4. La stabilité des systèmes ainsi formés, après refroidissement, dépend de leur état vitreux et de diverses autres conditions. La durée en est très variable.

Par exemple, au bout d'un mois : $KCl + KI$ a repris sensiblement son état initial.

$NaCl + BaCl$ l'avait repris après deux mois.

De même $SO^4Na + SO^4Ba$, etc.

Tandis que $KCl + KBr$, après un mois, avait peu varié :

$KBr + KI$ avait varié de moins de moitié.

$KCl + BaCl$, en deux mois, avait varié seulement depuis $+1,58$ jusqu'à $+1,81$.

$SrCl + CaCl$ depuis $+1,80$ jusqu'à $-1,69$.

$SO^4K + SO^4Na$, de même, n'avait pas changé sensiblement,

Non plus que $2SO^4K + SO^4Ba$, ou $CO^3K + CO^3Ba$, etc.

La pulvérisation préalable du sel double accélère ces changements. Mais on voit pourtant que les sels doubles formés par fusion peuvent subsister pendant un temps très long; malgré le caractère endothermique qu'ils prennent par le refroidissement.

5. Les faits que nous avons observés permettent de préciser davantage ces considérations. Ils montrent d'abord que la chaleur dégagée lorsque le système acquiert son état

définitif est beaucoup moindre, en général, pour les sels simples que pour les systèmes formés par la fusion de deux sels mélangés : circonstance qui paraît une conséquence de l'existence, à la température de la fusion, de sels doubles véritables, appartenant aux mêmes types chimiques que les chlorures doubles, chlorobromures, sulfates doubles, carbonates doubles, dont l'existence est définie par leur formation exothermique à la température ordinaire.

Tels sont les chlorures doubles de potassium et de sodium, ou de baryum, ou de strontium, etc. : composés qui deviennent endothermiques par le refroidissement, mais qui sont analogues aux chlorures doubles de potassium et de magnésium ou de calcium, dont la formation demeure exothermique à froid.

Tels sont encore les chlorobromure, chloro-iodure, iodobromure de potassium, composés endothermiques à froid, mais analogues au chlorobromure de baryum, dont la formation demeure exothermique à froid. L'existence de ces chlorobromures est encore signalée par l'extrême difficulté avec laquelle le chlore en déplace les dernières traces de brome par la voie sèche, ainsi qu'il sera dit ailleurs.

Tels sont également les sulfates doubles de potasse et de soude, ou de baryte, ou de strontiane; composés endothermiques à froid, mais analogues aux sulfates doubles de magnésie, dont la formation demeure exothermique à froid. Ces sulfates doubles sont encore attestés, à une haute température, par leur grande fusibilité. Même en présence de l'eau froide, ils se manifestent d'une façon transitoire, à l'état hydraté et sous forme dissociable, dans certaines précipitations.

Tel est aussi le carbonate double de potasse et de baryte, sel fusible endothermique à froid, mais analogue au carbonate double de potasse et de soude, dont la formation demeure exothermique à froid.

6. On conçoit que l'association de deux sels simples

puisse donner lieu à certaines combinaisons, qui demeurent exothermiques à la température ordinaire ; tandis que d'autres combinaisons des mêmes sels, en proportion différente, deviennent endothermiques pendant le refroidissement. Tel est précisément le cas des carbonates doubles de potasse et de soude.

Les systèmes $CO^3K + CO^3Na$, $CO^3K + 2CO^3Na$, $2CO^3K + CO^3Na$, sont exothermiques, dès les premiers miers moments du refroidissement.

Les systèmes $CO^3Na + 3CO^3K$, $CO^3K + 3CO^3Na$ et $CO^3Na + 4CO^3K$ le deviennent après quelque temps, mais avec des valeurs bien moindres que les précédents.

Enfin, le système $CO^3K + 4CO^3Na$ demeure endothermique au bout de deux mois.

Les sels doubles spéciaux qui caractérisent ces derniers systèmes ont donc une propriété différente des premiers, avec lesquels ils coexistent peut-être dans l'état solide, sous forme dissociée.

De même les sulfates doubles de potasse et de soude : $SO^4K + SO^4Na$ et $2SO^4K + SO^4Na$ étant endothermiques à froid, tandis que $SO^4K + 2SO^4Na$ devient exothermique après quelque temps.

7. C'est ici le lieu de faire remarquer que la formation de certains sels doubles, endothermiques dans l'état anhydre à la température ordinaire, peut devenir exothermique à la faveur de l'eau de cristallisation : le sel double anhydre pouvant se former d'ailleurs avec dégagement de chaleur dans l'état de fusion ignée, ainsi qu'il a été dit.

8. Les sels doubles de divers genres qui viennent d'être signalés jouent un rôle important dans une multitude de réactions et de métamorphoses opérées par voie sèche. Nous citerons, entre autres, les cristallisations du sulfate de baryte et du sulfate de strontiane, au sein de leurs sulfates doubles. De même le carbonate de baryte cristallise aux dépens des carbonates doubles fusibles qui le renferment.

On obtient ainsi de véritables cristallisations par voie sèche, du même ordre que les silicates naturels, reproduits par voie de fusion ignée par M. Fouqué. Les silicates cristallisés résultant de la dévitrification lente (1) des verres (porcelaine de Réaumur); le corindon, les rubis et les silicates cristallisés, obtenus par MM. Fremy et Feil, se forment dans des conditions du même ordre. En d'autres termes, on obtient par voie de fusion ignée des sels doubles, dont la dissociation et les décompositions ultérieures reproduisent leurs composants cristallisés. Cette décomposition a lieu, tantôt au moment même de la solidification; tantôt, et d'une manière plus lente, dans la masse solidifiée, non sans un dégagement de chaleur progressif et caractéristique.

9. Voici une application des plus importantes de l'existence de ces sels doubles : c'est leur intervention dans les doubles décompositions opérées par voie sèche, par exemple dans la réaction des carbonates alcalins sur le sulfate de baryte.

Ces réactions s'opèrent en général d'une manière telle que le système qui dégage le plus de chaleur se forme de préférence (2); ainsi que M. Ostwald l'a montré récemment (3) dans un Mémoire rempli de faits intéressants (*Journal für praktische Chemie*, N. F., t. XXV, p. 1), mais sans que l'auteur se soit rendu un compte exact du rôle des sels doubles.

---

(1) Peligot, *Le verre*, p. 37 (1878).

(2) $SO^4Ba + CO^3K$ changé en $SO^4K + CO^3Ba$, dégage... $+4,3$
$SO^4Ba + CO^3Na$ changé en $SO^4Na + CO^3Na$, dégage. $+0,2$

Toutes ces valeurs sont relativement petites, et il conviendrait de les calculer à la température même des réactions, pour faire un raisonnement tout à fait rigoureux. Pour pouvoir préciser, il faudrait aussi calculer, à la température même des sels fondus, la chaleur de formation des sels doubles et en connaître le degré de dissociation.

(3) Voir aussi le Mémoire récent de M. Kroutschoff, qui confirme mes vues sur cette question.

En effet, les réactions de cet ordre ne sont pas totales, comme on le savait depuis longtemps, lorsqu'on opère à équivalents égaux. Pour les accomplir, il convient d'employer un excès de carbonate alcalin. En un mot, nous avons affaire ici à des équilibres, dépendant des proportions relatives des corps réagissants.

Or il ne saurait en être autrement, du moment où il se forme dans les réactions certains sels doubles, prépondérants au point de vue thermique, mais en partie dissociés et qui servent par là d'intermédiaires. Par exemple, lorsqu'on fait réagir le carbonate de soude sur le sulfate de baryte, la réaction véritable n'a pas lieu uniquement entre quatre sels simples, tels que le carbonate de baryte, le carbonate de soude, le sulfate de baryte et le sulfate de soude. Il se forme en même temps un carbonate double de soude et de baryte, un sulfate double de soude et de baryte. L'état de dissociation des sels doubles amène la formation des sels simples qui en dérivent. Si ces derniers s'éliminent, leur formation peut devenir totale; s'ils demeurent en présence de leurs composants, leur formation est limitée au degré marqué par les dissociations des sels doubles, degré qui change avec les proportions relatives. Les principes qui règlent cet ordre de réactions par voie sèche sont exactement les mêmes que ceux qui règlent les réactions par voie humide. Dans un cas comme dans l'autre, les équilibres résultent de l'intervention de composés secondaires, qui existent à l'état de dissociation partielle. On a montré déjà, à bien des reprises, que ces réactions et ces équilibres sont les conséquences normales des principes thermochimiques [1].

---

[1] Voir le présent Volume, p. 269 à 271.

SELS DOUBLES (DIXIÈME MÉMOIRE).

SUR LES DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES CORPS HALOGÈNES ET SUR LES COMPOSÉS SECONDAIRES QUI Y PRÉSIDENT;

PAR M. BERTHELOT.

Le déplacement du brome par le chlore dans les sels haloïdes a été l'origine de la découverte de cet élément par Balard : c'est un fait général et partout enseigné. Ce déplacement a lieu avec un dégagement de chaleur notable, tel que le montrent les chiffres suivants, relatifs à la température ordinaire :

KBr sol. + Cl gaz = KBr sol. + Br gaz . . .		$+4^{Cal},6$;
»	avec BaBr. .	$+6^{Cal},8$;
»	avec AgBr. .	$+1^{Cal},5$ seulem.

Toutes ces réactions s'opèrent donc conformément aux principes thermochimiques. Elles représentent le phénomène fondamental et elles avaient même été regardées comme totales jusqu'à ces derniers temps. Cependant un savant russe, M. Potilitzine, a publié récemment des expériences qui tendent à établir que les réactions inverses se produisent également, dans une mesure faible à la vérité, lorsqu'on opère à équivalents égaux, mais plus considérables en présence d'un grand excès de brome.

Ceci m'a engagé à répéter les expériences et à en préciser davantage les conditions thermochimiques; j'ai découvert ainsi les intermédiaires véritables et méconnus jusqu'à présent de ces réactions inverses, lesquels sont les *perbromures métalliques*, le *chlorure de brome* et les *chlorobromures métalliques* : composés secondaires dont

la chaleur de formation et de dissociation explique tous les phénomènes.

Voici mes observations : j'examinerai d'abord les réactions du brome sur les chlorures, dans des conditions diverses et précisées avec le plus grand détail, puis je parlerai des composés secondaires, et je montrerai l'application des données précédentes à l'interprétation des réactions.

I. — *Action du brome sur les chlorures.*

1° *Chlorure de potassium.*

(1) $0^{gr},934$ de KCl pur, sec, finement pulvérisés, ont été placés dans une nacelle de porcelaine; on a versé sur le sel 1^{gr} de brome pur et sec, soit KCl + Br sensiblement; on a glissé la nacelle dans une éprouvette horizontale, bouchée à l'émeri. et l'on a abandonné le tout à la *température ordinaire* pendant cinq jours. Au bout de ce temps, on a repris la nacelle et l'on a évaporé le brome sous l'influence d'une chaleur modérée; on a retrouvé 0,9365.

Ce sel a été alors chauffé dans un courant lent de chlore, vers le rouge sombre, pendant un temps suffisant et assez long : ce qui a ramené le poids à 0,9344.

(2) Je rappellerai ici que, dans une expérience faite il y a deux ans : $0^{gr},911$ de KCl *chauffés* pendant un quart d'heure dans la vapeur de brome ($1^{éq}$ environ) n'ont pas changé de poids.

De même 1,215 d'un sel d'argent, provenant d'un échantillon de chlorure de potassium qui avait été traité pareillement par la vapeur de brome à chaud, se sont réduits seulement à 1,213 sous l'influence du chlore.

Ces chiffres indiquent que le brome *pur,* agissant à équivalents égaux sur le chlorure de potassium *sec,* ne produit qu'un déplacement insensible : je dirai même nul, s'il

était permis de négliger les variations de poids de $0^{gr},0025$ et $0^{gr},002$ signalées plus haut, et surtout si les expériences suivantes n'indiquaient l'existence d'une certaine réaction.

(3) $1^{gr},0382$ de KCl en poudre fine, placés dans une nacelle, ont été imbibés avec $3^{gr},2$ de brome et maintenus ainsi *à froid,* pendant cinq jours. On a chassé ensuite le brome à une douce chaleur, et l'on a retrouvé 1,0385. Ce sel, traité par le chlore au rouge sombre, s'est réduit à 1,0370.

L'action à froid est donc presque insensible pour KCl + 3Br.

(4) J'ai répété l'essai de la façon suivante : la nacelle renfermant le sel était placée au milieu d'un long tube horizontal et chauffée vers le rouge sombre, tandis qu'on faisait circuler à sa surface, par des distillations alternatives et lentes, le brome contenu dans deux récipients de verre, ajustés à l'émeri aux deux extrémités du tube : l'un des récipients était chauffé, l'autre refroidi.

Soit $0^{gr},5890$ KCl + 12^{gr}Br (KCl + 19Br), une heure et un quart de chauffage, quatre distillations. Le poids du sel a été porté ainsi à 0,6084; ce qui fait une augmentation de 3 pour 100, soit 5,5 pour 100 de chlorure décomposé.

Comme contrôle, le chlorobromure de potassium ainsi formé a été chauffé dans un courant de chlore sec; mais, circonstance remarquable, la réaction inverse ne devient pas immédiatement totale. Après une heure et demie, vers 400°, on a retrouvé : 0,6041; après trois heures, 0,5959; après six heures, 0,5898.

Ce dernier sel, changé en AgCl, par précipitation, en a fourni 1,1386; ce qui répond à 0,590 de KCl au lieu de 0,589.

Le dernier sel n'avait donc éprouvé, pendant cette suite d'opérations, ni perte par volatilisation, ni gain ap-

préciable. La lenteur avec laquelle le chlore déplace les dernières traces de brome mérite d'être notée.

(5) $0^{gr},584\,KCl + 12^{gr}Br$. — On opère de même, mais en chauffant plus fort et en prolongeant davantage l'expérience, soit quatre heures et neuf distillations. On a trouvé ensuite 0,6114, ce qui fait 7,8 pour 100 de KCl décomposé.

Ce chlorobromure alcalin a fourni, par précipitation, 1,148 de chlorobromure d'argent (calcul : 1,150).

Ainsi le brome attaque le chlorure de potassium, en développant une réaction inverse. Elle est presque insensible, à la vérité, à équivalents égaux, mais elle devient manifeste en présence d'un grand excès de brome; surtout si l'on entraîne les produits (chlorure de brome) par volatilité.

Les chiffres que j'ai obtenus avec le brome *pur* et les sels *secs* sont d'ailleurs bien plus faibles que les valeurs données par M. Potilitzine pour le chlorure de potassium (9,8 centièmes, à équivalents égaux; 30,7 avec 16Br). Nos résultats sont plus rapprochés pour les bromures de baryum et d'argent.

2° *Chlorure de baryum.*

$0^{gr},7536\,BaCl + 12^{gr}Br$ ($BaCl + 21\,Br$).—Après quatre heures d'action vers le rouge sombre et huit distillations : 0,8289.

Ce chiffre indique 23,2 centièmes substitués; ce qui a été vérifié en transformant le mélange en sels d'argent, comme plus haut.

3° *Chlorure d'argent* (sec, mais non fondu).

(1) $0^{gr},8061\,AgCl + 0^{gr},9\,Br$ ($AgCl + 2\,Br$ environ) dans une nacelle de porcelaine, *à froid*, pendant cinq jours; on chasse l'excès de brome à une douce chaleur. Le poids est alors 0,8140.

Après traitement par le chlore au rouge sombre, + 0,8051. Substitution : 4 pour 100.

(2) $0^{gr},764\,AgCl + 3^{gr},0\,Br$ ($AgCl + 7\,Br$) *à froid,*

cinq jours. — On trouve ensuite 0,7779. Le chlore, au rouge sombre, reproduit 0,764. Substitution : 7,2 pour 100.

(3) $1^{gr},0196\,AgCl + 12^{gr}Br\,(AgCl + 21\,Br)$ *au rouge sombre,* trois heures, six distillations. — On trouve ensuite 1,2696; ce qui fait un accroissement de poids de 24,55 pour 100 et une décomposition s'élevant aux 97 centièmes.

Ainsi la substitution inverse, minime avec le chlorure de potassium, même en présence d'un grand excès de brome, est plus marquée avec le chlorure de baryum et davantage encore avec le chlorure d'argent. Ces faits sont d'accord, comme on va le montrer, avec les prévisions tirées de l'existence et de la grandeur des chaleurs de formation des composés secondaires.

II. — *Composés secondaires.*

1° *Chlorure de brome,* BrCl. C'est un produit commun qui se forme *d'une manière nécessaire* avec tous les chlorures traités par un excès de brome. Or

$$Br\,gaz + Cl\,gaz = BrCl \text{ liquide, dégage} \ldots \quad + 4^{Cal},6;$$

ce chiffre répond à la fraction combinée, laquelle serait à peu près égale, à froid, à la fraction dissociée, d'après les analogies tirées du chlorure d'iode liquide ($+9^{Cal},8$) et des composés analogues (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXI, p. 370).

Quoi qu'il en soit, la chaleur de formation observée sur le chlorure de brome, même sans tenir compte de la diminution que lui a fait éprouver la dissociation, cette chaleur, dis-je, suffit pour expliquer la décomposition partielle du chlorure d'argent par le brome à froid. En effet

$$AgCl + Br^2\,gaz = AgBr + BrCl : \; - 1,5 + 4,6 = + 3^{Cal},1.$$

La décomposition est d'ailleurs limitée, en raison de la dissociation du chlorure de brome, et elle est réglée au contact du solide et du liquide, par un coefficient spécifique : conformément au principe des surfaces de séparation et aux lois de M. Ditte (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 96 et 99).

A chaud, et peut-être même à froid, la formation du chlorobromure d'argent, dont il sera bientôt question, concourt au déplacement.

2° *Perbromures de potassium et de baryum.*

$KBr + Br^2$ gaz $= KBr^3$, dégage :

sels solides : $+ 10^{Cal},9$; sels dissous : $+ 11,5$.

Les valeurs sont donc très voisines pour ces deux états.

$BaBr + Br^2$ gaz $= BaBr^3$, dégage, d'après mes mesures :

les sels dissous en présence de $30H^2O^2$ ... $+ 10^{Cal},4$;

valeur que l'on peut admettre, au moins comme approchée, pour l'état anhydre.

Ces perbromures ne se forment que lentement, lorsqu'on emploie leurs composants anhydre, et ils demeurent dissociés.

Leur chaleur de formation rend compte des déplacements inverses, surtout à froid, avec le chlorure de potassium et avec le chlorure de baryum ; bien entendu en l'ajoutant à celle du chlorure de brome. En effet :

$$KCl + Br^4 = KBr^3 + BrCl : -4,6 + 4,6 + 10,9 = + 10^{Cal},9$$
$$BaBr + Br^4 = BaBr^3 + BrCl : -6,8 + 4,6 + 10,4 = + 8^{Cal},2$$

Mais les réactions demeurent limitées, à cause de la dissociation des perbromures alcalins et de celle du chlorure de brome ; le tout conformément aux notions signalées plus haut. S'il n'y avait pas d'autre composé, il semble que la réaction devrait aller moins loin avec le baryum, ou tout au moins rester dans les limites voisines. Mais il

y a un troisième composé secondaire, également exothermique, avec le baryum.

3° *Chlorobromures.* — J'ai établi (p. 313 et 326) que la formation du sel double de baryum dans l'état anhydre

$$BaCl + BaBr = BaCl, BaBr \text{ dégage} \ldots \quad + 1^{Cal},5 \text{ à froid.}$$

C'est là un nouveau composé qui ne paraît pas dissocié à froid et qui joue un certain rôle. Seul, il ne suffirait pas à compenser les $6^{Cal},8$, qui font la différence thermique entre le chlorure et le bromure; mais sa formation aux dépens de l'excès de chlorure non décomposé concourt avec celle des corps dissociés (chlorure de brome et perbromure de baryum), pour déterminer et accroître la production d'une certaine dose de bromure de baryum.

A chaud, il convient de faire intervenir également le chlorobromure de potassium, signalé par une chaleur de formation, devenue négative à froid (—0,58, p. 314); mais qui ne saurait être que positive à la température de la fusion (*voir* p. 299).

L'existence et le rôle d'un semblable sel double sont appuyés d'ailleurs par la difficulté avec laquelle le chlore élimine les dernières traces de brome, ainsi qu'il a été dit tout à l'heure.

Cette même difficulté met aussi en évidence l'existence à haute température d'un chlorobromure d'argent, déjà signalé par les minéralogistes. En effet, le système $AgCl + AgBr$, chauffé deux heures vers 400°, dans un courant lent de chlore sec, a perdu seulement un tiers du brome qu'il contenait. Le surplus s'est éliminé entièrement, mais seulement après quatre heures de nouvelle réaction.

Un autre système : $AgCl + 0,23\,AgBr$ (dérivé des produits de l'action du brome sur $BaCl$), traité par le chlore à la température de la fusion commençante, pendant deux

heures, a perdu seulement 0,18Br. Le surplus a exigé un temps bien plus long.

Un autre système : AgCl + 0,07AgBr, traité par le chlore à chaud, sans fusion, n'avait perdu, au bout d'une heure, que la moitié du brome; le surplus s'éliminant seulement au bout d'un temps beaucoup plus prolongé.

Les observations de ce genre ne sont pas rares en Chimie : les analystes les signalent continuellement. Cette différence entre la promptitude d'attaque des premières portions et la lenteur d'attaque des dernières, surtout dans les conditions où les produits sont éliminés, n'a guère été expliquée jusqu'ici. Elle résulte, à mon avis, de la formation de certains sels doubles et composés secondaires, dont la chaleur de combinaison surpasse la chaleur mise en jeu dans la décomposition directe des sels simples. Ces composés secondaires résistent donc à une première action, et ils résisteraient même indéfiniment, s'ils n'étaient pas dissociables par l'action de la chaleur (ou des dissolvants); mais leur dissociation lente reproduit les sels simples, qui se détruisent à mesure, en vertu de la réaction normale, et la dissociation du sel double ou du composé secondaire, se reproduisant sans cesse, finit par amener la réaction à sa limite définitive.

C'est par là qu'on peut rendre compte des *actions* dites de *masse*, qui jouent un rôle si considérable et si souvent remarqué en Chimie; elles résultent du double jeu du principe du travail maximum et de la dissociation. Le premier principe détermine la réaction fondamentale, avec formation de sels doubles, sels acides, perbromures, répondant au maximum de la chaleur dégagée. Si ces derniers sels sont stables, tout en reste là; mais s'ils sont dissociés, leur formation est limitée par un équilibre que l'on modifie à volonté, et dans un sens déterminé, en faisant intervenir un excès convenable de quelqu'un des composants, ou bien en éliminant quelqu'un des produits.

Ainsi l'ensemble des faits que je viens d'exposer rendent compte du déplacement du brome par le chlore, réaction principale, déterminée par la grandeur relative des chaleurs de formation des composés fondamentaux; ils rendent compte encore des équilibres et des déplacements inverses : réactions accessoires et perturbatrices qui résultent également de la grandeur prépondérante des chaleurs de formation de certains composés secondaires. Les dernières réactions sont peu sensibles et même négligeables dans les circonstances ordinaires, à cause de l'état de dissociation de composés secondaires; elles ne deviennent apparentes que si l'on exagère l'influence de ces derniers, soit en restreignant la dissociation par l'emploi d'un grand excès de brome, soit en en reproduisant sans cesse les effets, par cet artifice qui consiste à éliminer à mesure les produits volatils.

En un mot, dans les déplacements réciproques des corps halogènes comme dans les conditions presque innombrables que j'ai eu occasion de passer en revue depuis le début de mes recherches, les réactions directes, les réactions inverses et les équilibres demeurent invariablement soumises aux règles de la Thermochimie.

SUR QUELQUES SELS DE MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

L'étude des doubles décompositions des sels de mercure m'a conduit à étudier deux sels très importants, l'oxalate de mercure, sel insoluble, et l'acétate de mercure, le seul sel mercurique usuel qui soit très soluble, autre que le chlorure. Je vais en définir les caractères thermiques.

§ 1. — Acétate de mercure.

1. Voici l'analyse du sel employé, corps très blanc et bien défini. Elle répond à la formule $C^4H^3HgO^4$.

	Trouvé.	Théorie.
C.....	15,0	15,1
H.....	2,0	1,9
Hg.....	62,8	62,9

Ce sel se dissout assez facilement dans l'eau froide; mais on ne doit ni chauffer la dissolution, ni la conserver quelques jours, sous peine de former des sels basiques.

2. En effet, j'ai observé que, lorsqu'on fait bouillir un moment la solution d'acétate de mercure ($159^{gr} = 2^{lit}$), elle a perdu un sixième du sel dissous, en déposant :

$$C^4H^3HgO^4, 2HgO.$$

Cette même solution, abandonnée à froid pendant quelques jours, a abandonné un douzième du sel, sous forme de $C^4H^3HgO^4, HgO$, en grains orangés et adhérents aux parois.

En raison de ces altérations progressives, la solution d'acétate de mercure neutre doit être employée à froid dans les réactions et au moment même où la dissolution vient d'être opérée.

3. *Chaleur de neutralisation :*

$C^4H^3HgO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 4°,5.....	+10,25	diff. = 3,04
$C^4H^4O^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 4°,5.....	+13,29	

On a encore trouvé :

HgO récemment précipité par KO, de l'acétate, puis mis

en contact avec l'acide acétique, en présence de l'acétate de potasse :

$$+ C^4H^4O^4(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +3,17;$$

chiffre qui comprend en surplus du précédent l'*action réciproque des deux acétates*, soit, d'après des expériences directes :

$$C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + C^4H^3KO^4(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 5^o \ldots \quad +0,11$$

Il y a concordance exacte entre les deux valeurs

$$13,29 - 10,25 = +3,04 \quad \text{et} \quad 3,17 - 0,11 = +3,06.$$

4. *Sels acides :*

$$C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + C^4H^4O^4(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 5^o \ldots \quad +0,53$$

Ce chiffre indique l'existence d'un acétate de mercure acide, même en dissolution.

5. *Sels basiques, insolubles :*

$$C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + \tfrac{1}{4}KO(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 5^o,7 \ldots \quad +2,60$$

$$\text{On ajoute un second : } \tfrac{1}{4}KO \ldots \quad +2,58$$

La formation des sels basiques ne donne donc pas lieu à une notable chaleur complémentaire, celle-ci étant proportionnelle au dégagement total, car $\frac{10,25}{4} = 2,56$.

Ceci paraît applicable aux sels basiques qui se forment par ébullition, ou repos prolongé.

6. *Chaleur de dissolution :*

$$C^4H^3HgO^4(159^{gr}) + 222H^2O^2, \text{ à } 4^o,6 \ldots\ldots \quad -1^{Cal},59$$

$$\text{à } 13^o,7 \ldots\ldots \quad -1^{Cal},84$$

Dilution :

$$(C^4H^3HgO^4 + 111H^2O^2), \text{ à } 8^o,5, + 111H^2O^2 \ldots \quad -0,09.$$

Une nouvelle addition d'eau ne produit pas d'effet sensible au thermomètre.

7. *Chaleur de formation de l'acétate de mercure :*

1° *Depuis les éléments :*

D'après les données précédentes et les chaleurs de formation de l'acide acétique et de l'oxyde de mercure, on a :

C^4 (diamant) $+ H^3 + Hg + O^4 = C^4 H^3 Hg O^4$ cristallisé $\quad +112,1$

2° *Depuis l'acide hydraté solide (état solide de tous les corps) :*

$C^4 H^4 O^4$ crist. $+ HgO + HO$ solide
$= C^4 H^3 Hg O^4$ crist. $+ H^2 O^2$ solide.. $\quad + 3,2$

Valeur comparable aux chaleurs de formation analogues des acétates de plomb $(+5,1)$, de cuivre $(+4,3)$, de zinc $(+3,3)$.

3° *Depuis l'acide anhydre :*

$C^4 H^3 O^3$ liquide $+ HgO = C^4 H^3 Hg O^4$, solide..... $\quad +12,0$
Acide gazeux..... $\quad +15,3$

§ 2. — Oxalate de mercure.

1. Ce sel a été préparé en précipitant l'acétate de mercure dissous par l'acide oxalique.

2. Voici l'analyse du sel desséché dans le vide; elle répond à la formule $C^4 Hg^2 O^8$:

		Calculé.
Hg.....	69,2	69,4
$C^4 O^6 + O^2$.....	30,5	30,6

L'acide oxalique a été dosé par le permanganate de potasse.

3. *Oxalate de mercure. Chaleur de neutralisation :*

1° $C^4 Hg^2 O^8$ sec $(288^{gr}) + 4HCl$ $(1^{éq} = 2^{lit})$, à 9°,1... $\quad +7,02$

Or, à cette température,

$HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + HgO$, dégage, $+10,0$; soit pour $2^{éq}$	$+20,0$
$HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + HgCl(1^{éq} = 4^{lit})$: $+0,5Cl$.....	$+1,0$
$HgCl(1^{éq} = 4^{lit}) + \frac{1}{2}C^4H^2O^8(90^{gr} = 4^{lit})$: $+0,07$..	$+0,1$
On tire de là la *chaleur de neutralisation*, pour $2HgO$.	$+14,1$

$$C^4H^2O^8(90^{gr} = 4^{lit}) + 2HgO = +21,1 - 7,0 = +14,1.$$

4. *Formation dans l'état solide :*

1° *Depuis l'acide et l'oxyde :*

$$C^4H^2O^8 \text{ cristal.} + 2HgO + 2HO \text{ (solide)}$$
$$= C^4Hg^2O^8 + 2H^2O^2 \text{ solide}..... \quad +13,2$$

soit pour HgO, $+6,6$; chiffre double de celui qui est relatif à l'acétate.

2° *Depuis les éléments :*

$$C^4(\text{diamant}) + Hg^2 + O^8 = C^4Hg^2O^8..... \quad +170,8$$

5. D'après le dernier chiffre, on conçoit la *décomposition explosive* de l'oxalate de mercure, phénomène facile à provoquer par échauffement. En effet :

$$C^4Hg^2O^8 = 2C^2O^4 + Hg^2 \text{ liquide, dégage}..... \quad +18,8$$

DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ACIDES COMBINÉS AVEC L'OXYDE DE MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

1. En étudiant les sels de mercure, j'ai observé divers faits relatifs aux déplacements des acides, faits très caractéristiques, parce qu'ils mettent en évidence les conditions

de coïncidence ou d'opposition entre les anciennes lois de Berthollet et les nouvelles lois thermochimiques.

2. Soient les acides acétique, oxalique, chlorhydrique, cyanhydrique; ces acides s'unissent au bioxyde de mercure en dégageant :

	Sel diss.	Sel sol.
	Cal	Cal
$C^4H^4O^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HgO, vers 5° (1), dég.	+ 3,0	+ 5,6
$\frac{1}{2}C^4H^2O^8$ ($90^{gr} = 8^{lit}$) + HgO, vers 5° (2), dég.	»	+ 7,1
HCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HgO, vers 5° (3), dég.	+ 10,2	+ 11,7
HCy ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HgO, vers 15°, dég..	+ 15,5	+ 17,0

L'état solide fournit le terme le plus certain pour ces comparaisons : l'oxalate étant insoluble, mais l'acétate, le chlorure et le cyanure solubles.

Il résulte des nombres précédents que les quatre acides se rangent dans l'ordre suivant, au point de vue thermique : l'acide oxalique surpasse l'acide acétique et il est surpassé par l'acide chlorhydrique; mais l'acide cyanhydrique l'emporte sur tous.

3. Les principes thermochimiques indiquent dès lors que :

L'acide oxalique doit décomposer l'acétate et l'oxalate de mercure;

L'acide chlorhydrique doit décomposer l'acétate et l'oxalate de mercure;

Enfin l'acide cyanhydrique doit décomposer pareillement l'acétate, l'oxalate et le chlorure de mercure;

En outre, chacune de ces réactions doit être totale, ou sensiblement (4).

---

(1) *Voir* p. 352.

(2) *Voir* p. 354.

(3) HgCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 5°..... + 3,95
HCl ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 5°..... + 14,15

(4) Sauf les réserves relatives à la formation des sels doubles et autres

Au contraire, les lois de Berthollet indiquent que l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, unis à l'oxyde de mercure, devraient être pareillement déplacés par l'acide oxalique, à cause de l'insolubilité de l'oxalate de mercure : prévisions dont la première est conforme et la seconde contraire aux précédentes.

Berthollet pensait, en outre, que, dans le cas de deux acides formant des sels solubles, chacun d'eux avait dans l'action « une part déterminée » par sa capacité de saturation et sa quantité ; c'est-à-dire, dans le langage actuel, que deux acides employés sous des poids équivalents prennent chacun la moitié de la base antagoniste (1), opinion contraire aux prévisions thermochimiques.

4. Entre ces deux ordres de principes, les mesures thermiques permettent de prononcer ; elles sont surtout précieuses pour savoir ce qui se passe dans les dissolutions ; l'étude des sels de mercure va nous fournir des faits décisifs à cet égard. Opposons, en effet, les acides deux à deux :

1° *Acides chlorhydrique et acétique.* J'ai trouvé

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + HCl(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 4^\circ \ldots\ldots & +7,6 \\ HgCl(1^{éq} = 4^{lit}) + C^4H^4O^4(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots & +0,03 \end{array}\right.$$

Or, le déplacement pur et simple de l'acide acétique par l'acide chlorhydrique doit répondre à $+7,2$, d'après le calcul ; ce qui s'accorde sensiblement avec l'observation (2), la réaction inverse étant négligeable ; c'est-à-dire

---

composés secondaires, d'ordinaire formés en petite quantité, à cause de leur dissociation.

(1) C'est à tort que plusieurs auteurs ont introduit depuis, comme traduction de l'opinion de Berthollet, la notion d'un partage réglé par un coefficient spécifique ; faisant ainsi reparaître la notion d'affinité élective que Berthollet s'efforçait de proscrire. (*Voir* les citations très précises exposées dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 657.)

(2) Le petit excès 0,4 paraît dû à la formation d'une trace de protochlorure de mercure, qui trouble légèrement la liqueur.

qu'il n'y a point partage notable de l'oxyde de mercure.

2° *Acides chlorhydrique et oxalique.*

$HgCl$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) $+ \frac{1}{2} C^4H^2O^8$ ($90^{gr} = 4^{lit}$), à 9°	+0,07
$C^4Hg^2O^8$ récemment précipité, en suspension, dans 4^{lit} d'eau $+ HCl$ ($1^{éq} = 1^{lit}$), à 5°.....	+3,40

Le chlorure de mercure n'est pas précipité par l'acide oxalique, malgré l'insolubilité de l'oxalate de mercure. En outre, l'absence d'un dégagement de chaleur notable montre que ce phénomène n'est pas dû à la formation de quelque sel double prépondérant.

Au contraire, l'oxalate de mercure est redissous entièrement par l'acide chlorhydrique, et la chaleur dégagée répond très sensiblement à la différence des chaleurs de neutralisation (+3,1); il s'agit donc d'un déplacement pur et simple.

L'absence de précipitation du chlorure de mercure par l'acide oxalique et la redissolution inverse de l'oxalate de mercure par l'acide chlorhydrique sont l'une et l'autre conformes aux lois thermochimiques; tandis que ces faits sont en opposition formelle avec les lois de Berthollet.

3° *Acides acétique et oxalique.* — Dans le cas de ces deux acides, les deux ordres de prévisions se confondent, le sel insoluble étant aussi celui qui dégage le plus de chaleur.

$C^4H^3HgO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) $+ \frac{1}{2} C^4H^2O^8$ ($90^{gr} = 4^{lit}$), à 5°.	+4,4

La précipitation donne lieu à deux phénomènes thermiques successifs : un premier dégagement de +3,0, puis un dégagement un peu plus lent, qui va jusque vers +4,4. Ces effets répondent aux changements de cohésion et d'hydratation successifs observés dans les précipités [1].

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 177, 184, 185.

Le résultat final s'accorde avec un déplacement total (+ 4,1).

Le contraste qui existe entre la précipitation de l'oxalate de mercure aux dépens de l'acétate, conformément aux lois de Berthollet, et sa redissolution au moyen de l'acide chlorhydrique, contrairement à ces mêmes lois, peut être manifesté dans une seule expérience, en faisant agir successivement les deux acides sur l'acétate de mercure. Voici les résultats observés :

$C^4H^3HgO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + $\frac{1}{2}C^4H^2O^8$ ($90^{gr} = 4^{lit}$), à 5°; il se forme un précipité	$+ 4^{Cal},4$
On ajoute HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$); il y a redissolution . .	$+ 3^{Cal},0$

4° *Acide cyanhydrique et autres acides.*

J'ai poussé plus loin ces vérifications, en les étendant à l'acide cyanhydrique. La chaleur de formation du cyanure de mercure surpasse, en effet, celle des trois autres sels : acétate, oxalate, chlorure. En fait, l'acide cyanhydrique déplace entièrement, ou à peu près, l'*acide acétique,* dans les dissolutions. Voici l'expérience :

$C^4H^3HgO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + HCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14° . . . $+ 12^{Cal},3$

Le calcul indique : $+ 12^{Cal},4$;

Au contraire, l'acide acétique n'agit pas sur le cyanure de mercure :

$HgCy$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + $C^4H^4O^4$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) . . . . . $+ 0^{Cal},05$

L'acide cyanhydrique déplace également l'*acide oxalique,* cette fois en redissolvant l'oxalate de mercure,

$\frac{1}{2}C^4Hg^2O^8$ de mercure précipité en suspension dans 6^{lit} d'eau + HCy ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 14° . . $+ 7^{Cal},4$

Le calcul indique : $+ 7^{Cal},4$.

Aussi l'acide oxalique ne précipite-t-il pas le cyanure de mercure.

Cependant la dissolution de l'oxalate par l'acide cyan-

hydrique n'est pas tout à fait totale, une certaine action réductrice s'exerçant en même temps avec production de mercure métallique; mais c'est là un effet minime dans les conditions de l'expérience précédente.

Enfin l'acide cyanhydrique déplace l'*acide chlorhydrique*

$$HgCl(1^{éq} = 4^{lit}) + HCy(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 14^{\circ}.... \quad +5^{Cal},4$$

phénomène sur lequel j'ai déjà appelé l'attention.

En faisant agir successivement les trois acides, à 14°, j'ai obtenu :

$C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + \frac{1}{2}C^4H^2O^8(90^{gr} = 4^{lit})$		
Il se forme un précipité avec dégagement de..	+4,7	
On ajoute $HCl(1^{éq} = 2^{lit})$, le précipité se redissout avec un nouveau dégagement de...	+2,7	
Cela fait en tout.....		+ 7,4
On ajoute $HCy(1^{éq} = 2^{lit})$ (1); il se dégage encore.....	+5,3	
La somme totale des quantités de chaleur dégagées s'élève à.....		+12,7

Ces déplacements successifs et les dégagements de chaleur qui les accompagnent contrôlent très nettement la théorie.

5. On peut exécuter une série de réactions analogues, en opposant aux deux sels de mercure les sels de potasse, au lieu des acides. La signification générale des phénomènes demeure la même; mais on voit alors intervenir ces sels doubles, sur lesquels j'ai appelé récemment l'attention.

1° *Acétate et chlorure.*

$$\begin{cases} C^4H^3HgO^4(1^{éq} = 4^{lit}) + KCl(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 4^{\circ},8: & +6,4 \quad (2) \\ HgCl(1^{éq} = 4^{lit}) + C^4H^3KO^4(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 8^{\circ}.. & -0,2 \end{cases}$$

(1) Ici encore il y a un peu de mercure réduit et de chlorure mercureux.

(2) Traces de Hg^2Cl.

Le premier chiffre, s'il était isolé, répondrait à une double décomposition complète ou à peu près, laquelle exige en effet $(+10,2+13,3)-(3,0+14,1)=+6,4$.

Le deuxième signale la formation de certains sels doubles : chlorures doubles et acétates doubles [1], c'est-à-dire un partage accessoire.

2° *Acétate et oxalate.*

$C^4H^3HgO^4(1^{éq}=4^{lit})+\frac{1}{2}C^4K^2O^8(4^{lit})$, à 8°..... $+0,86$

Il se forme d'abord un précipité blanc, qui jaunit presque aussitôt. La liqueur retient de l'acide oxalique et du mercure à l'état de sels doubles.

Réciproquement l'oxalate de mercure récemment précipité, puis agité avec une solution d'acétate de potasse, à 7°, est attaqué sensiblement, avec formation des mêmes sels doubles.

Le chiffre $+0,86$ est d'ailleurs moindre que celui qui résulterait d'une transformation pure et simple en oxalate de mercure et acétate de potasse (soit $+3,0$) ; mais, pour calculer exactement la réaction thermique, il faudrait la rapporter aux sels doubles eux-mêmes, pris dans l'état solide.

3° *Oxalate et chlorure.*—L'oxalate de potasse ne précipite pas le chlorure de mercure : ce qui est conforme à la théorie : car une telle double décomposition devrait absorber, à 5°,

$$+(14,1+7,0)-(10,2+14,3)=-3,4.$$

Cependant, il y a quelque réaction, due aux sels doubles, comme le montre l'expérience suivante :

$\frac{1}{2}C^4K^2O^8(4^{lit})+HgCl(1^{éq}=4^{lit})$, à 8°..... $-0,42$

---

[1] Il y a en outre un acétochlorure :

$C^4H^3HgO^4(1^{éq}=4^{lit})+HgCl(1^{éq}=4^{lit})$, à 5°..... $+0,48$

Réciproquement le chlorure de potassium dissout l'oxalate de mercure précipité (¹). Par exemple

$C^4H^3HgO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + $\frac{1}{2}C^4K^2O^8$ (4^{lit}), à 4°	+0,71	+6,47
On ajoute KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$); le précipité se dissout	+5,76	

La décomposition de l'oxalate de mercure est ici manifeste, et la somme des effets : + 6,47, concorde avec le chiffre 6,4, obtenu directement, au moyen du chlorure de potassium et de l'acétate de mercure.

La présence du chlorure de potassium s'oppose aussi à la précipitation de l'oxalate de mercure par l'oxalate de potasse, et même par l'acide oxalique, versés dans l'acétate de mercure.

L'oxalate de potasse ne précipite pas davantage le cyanure de mercure.

6. Tous ces phénomènes sont en conformité complète avec la théorie thermique : soit qu'il s'agisse des réactions entre sels neutres, dans lesquelles il convient d'envisager à la fois les sels simples et les sels doubles de mercure; soit qu'il s'agisse de réactions entre les sels de mercure et les acides, dans lesquelles la connaissance de la chaleur de formation des sels simples envisagés (²) permet de prévoir tous les phénomènes. Ceux-ci sont annoncés également par les lois de Berthollet et par les lois thermochimiques, lorsque les deux ordres de prévisions s'accordent. Mais si les prévisions sont opposées, ce sont toujours les lois de Berthollet qui se trouvent en défaut.

(¹) Il reste un peu de Hg^2Cl insoluble.

(²) Avec les hydracides, il faudrait envisager aussi les sels acides du mercure.

SUR LA COMPOSITION DES SUBSTANCES MINÉRALES COMBUSTIBLES;

PAR M. BOUSSINGAULT.

J'ai réuni dans ce Mémoire les résultats d'analyses exécutées au Conservatoire des Arts et Métiers, sur des bitumes, des lignites, des résines fossiles, des houilles et des anthracites rapportés d'Amérique; et comme termes de comparaison, les analyses des mêmes matières recueillies dans diverses localités. Ainsi, je dois à l'obligeance de MM. Daubrée et Fremy d'avoir pu étendre mes recherches sur des échantillons provenant des collections de l'École des Mines et du Muséum.

On a commencé ce travail par l'étude des bitumes de l'Alsace.

Le bitume est extrait à Bechelbronn, par l'ébullition du sable dans l'eau; maintenu ensuite dans une chaudière à une température suffisante pour que les matières terreuses tenues en suspension se déposent; après le refroidissement, il a une consistance visqueuse; sa couleur est brun foncé, c'est la graisse minérale, *stein œl*, qu'on substitue aux corps gras pour atténuer le frottement dans les engrenages, pour lubrifier les essieux des voitures.

L'alcool à 40°, en contact avec ce bitume, prend une teinte jaunâtre, due à une huile qu'on peut séparer par la distillation. En effet, en chauffant le bitume visqueux dans une cornue plongeant dans un bain de paraffine porté à 230°, on retire une substance fluide; mais, par ce moyen, il faut chauffer pendant plusieurs jours pour en obtenir quelques grammes. Afin de s'en procurer une quantité notable, on a mis dans la cucurbite d'un alambic, ayant une capacité de 2^{hlit}, 8^{kg} à 10^{kg} de matière bitumineuse

avec de l'eau qu'on a fait bouillir; la vapeur, condensée dans le serpentin, se rendait dans un récipient florentin. L'huile recueillie, très fluide, étant légèrement colorée, on l'a distillée, après l'avoir laissée en digestion sur du chlorure de calcium; elle a passé incolore. C'est le principe liquide du bitume visqueux, le pétrolène; il possède une faible odeur. A 21°, sa densité était de 0,891. A —12°, il est resté liquide; en le refroidissant jusqu'à près de 100° au-dessous de zéro, par l'intervention de l'acide carbonique congelé, il n'y a pas eu apparition de cristaux; le pétrolène a pris la consistance du miel. Il entre en ébullition à 280° sans éprouver d'altération sensible si l'on opère à l'abri de l'air.

Pour sa composition, on a trouvé :

	I.	II.
Carbone.....	88,14	88,09
Hydrogène.....	11,86	11,91
	100,00	100,00

C'est la constitution C^5H^4 des essences de térébenthine et de l'huile de copahu, bouillant à 161° et 260°.

Par l'action de l'alcool, le bitume visqueux devient consistant, mais il est difficile de lui enlever toute la partie fluide; la distillation directe, à une chaleur suffisamment élevée, ne donne pas un résultat plus satisfaisant. Le moyen qu'on a employé pour enlever au bitume visqueux la totalité du principe volatil a été de le soumettre à une température de 250° dans l'étuve à bain d'huile de Gay-Lussac, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus. L'opération est fort longue, il a fallu chauffer pendant cinquante heures, alors même qu'on n'agissait que sur 2gr de matière étendus sur une grande surface. La substance solide, ainsi préparée, est d'un noir très brillant, à cassure conchoïde, plus dense que l'eau, devenant molle, élastique, quand on la chauffe

à 300° et s'altérant avant d'entrer en fusion. Le bitume visqueux a été soumis à l'analyse :

	Matière.	CO^2.	HO.
	gr	gr	gr
I.....	0,357	1,125	0,360
II.....	0,385	1,211	0,400

	I.	II.	Moyenne.
Carbone.....	85,93	85,78	85,85
Hydrogène...	11,20	11,43	11,31
Oxygène.....	2,87	2,80	2,84 (1)
	100,00	100,00	100,00

composition qu'on peut exprimer par la formule $C^{43}H^{34}O$; si l'on en retranche 7éq de pétrolène $C^{35}H^{28}$, il reste pour le bitume solide $C^{8}H^{6}O$, dont la composition serait

Carbone.....	77,4
Hydrogène.....	9,6
Oxygène.....	13,0
	100,0

Il résulterait de ces analyses que le bitume visqueux de Bechelbronn laisserait à l'étuve à peu près 21 pour 100 de bitume solide; et il est remarquable que ce résidu retienne une aussi forte proportion d'oxygène. Au reste, dans des asphaltes, on verra qu'il y a quelquefois 10 à 12 pour 100 de cet élément.

Les bitumes visqueux, mous et fluides sont évidemment des mélanges de substances de propriétés différentes : les unes liquides, volatiles, comme le pétrolène, le naphte; les autres solides, fixes, ayant une composition rappelant celle de l'asphalte. On comprend, dès lors, pourquoi la consistance des bitumes est aussi variable, puisqu'elle est la conséquence de la nature des principes entrant dans leur constitution.

(1) L'oxygène devait contenir une faible quantité d'azote.

Les gisements bitumineux sont connus en Alsace depuis longtemps. En 1498, Wimpheling écrivait qu'à Bechelbronn on trouvait une huile minérale qu'on employait à l'éclairage et au graissage des essieux. Le terrain est une marne renfermant des couches ou plutôt des amas d'un sable quartzeux imprégné de bitume. A Lobsan, le calcaire d'eau douce contient des bandes peu épaisses de lignite intercalées, de nombreux vestiges de végétaux, des empreintes de tiges de *Chara,* de Dicotylédones, des Prêles et de très belles feuilles d'un Palmier, le *Chamærops Flabellaria maxima;* les lignites, en longues aiguilles, sont les débris du tronc de ce palmier, dont l'abondance suffit pour classer le terrain dans le miocène. Dans une argile superposée au calcaire, j'ai rencontré un fossile intéressant : la mâchoire d'un animal que Cuvier a décrit sous le nom d'*Anthracotherium alsaticum.*

I. — Bitumes mous, bitumes liquides.

Pris sur l'eau remplissant un ancien trou de sonde percé dans une prairie.

Très fluide, brun, odeur de pétrole, il n'a pas laissé de cendres après sa combustion.

$0^{gr},266$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},851$
HO	$0^{gr},268$

Pour 100 :

Carbone	87,5
Hydrogène	11,1
Oxygène	0,3
Azote	1,1 (1)
	100,0

(1) L'azote dosé par combustion.

Bitume liquide de Schwabweiler, près Hatten. — Brun, odeur de pétrole; provenait d'un sondage. 100 parties contenaient : eau, 4,47.

A laissé une trace de cendres rouges.

$0^{gr},290$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},908$
HO	$0^{gr},335$

Eau déduite, il contenait, pour 100 :

Carbone	85,38
Hydrogène	12,33
Oxygène	2,17
Azote	0,12
	100,00

Bitume de Bastènes. — On l'extrait en traitant le minerai par l'eau bouillante; noir, très mou; densité, 1,121.

Desséché à 130°, a perdu 0,002.

100 parties ont laissé 8,45 de cendres.

Cendres déduites, il contenait (1) :

Carbone	87,74
Hydrogène	9,58
Oxygène	2,88
Azote	1,80
	100,00

Bitume du Pont-du-Château (Auvergne). — Apparaît dans un terrain tertiaire en rapport avec une coulée de basalte; noir, mou; densité, 1,068.

100 parties ont laissé 1,80 de cendres.

---

(1) Ebelmen, t. I, p. 24.

Après dessiccation à 130°, cendres déduites :

Carbone	77,52
Hydrogène	9,58
Oxygène	10,53
Azote	2,37
	100,00

Bitume des Abrutes, environs de Naples. — Noir, solide, cassure conchoïde ; a laissé, pour 100 parties, 5,12 de cendres.

Cendres déduites, Ebelmen a dosé :

Carbone	81,83
Hydrogène	8,28
Oxygène	8,83
Azote	1,06
	100,00

Naphte noir de Balakhang (Pen-Apcheron). — Remis par M. Daubrée.

Pour 100 :

Eau	0,03
Cendres	0,1

$0^{gr},5045$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},580$
HO	$0^{gr},303$

Eau et cendres déduites :

Carbone	85,42
Hydrogène	6,66
Oxygène	7,76
Azote	0,16
	100,0

Bitume de Cuba. — Densité, 1,06.

Composition, d'après Regnault :

Carbone	81,5
Hydrogène	9,6
Oxygène et azote	8,9
	100,0

Bitume des bords de l'Orénoque. — Noir, très solide. 100 parties contenaient :

Eau	0,85
Cendres rouges	5,60

$0^{gr},438$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},252$
HO	$0^{gr},314$

Cendres et eau déduites :

Carbone	77,93
Hydrogène	7,94
Oxygène	13,87
Azote	0,26
	100,00

Bitume noir consistant de Bocanemé, vallée de la Magdalena (Nouvelle-Grenade). — 100 parties renfermaient :

Eau	3,14
Cendres rougeâtres	0,25

$0^{gr},3150$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},999$
HO	$0^{gr},325$

Cendres et eau déduites :

Carbone	88,52
Hydrogène	11,36
Oxygène	0,00
Azote	0,12
	100,00

Bitume des environs d'Ambalema, vallée de la Magdalena. — Noir, très consistant à la température de 30°.

100 parties ont laissé 0,152 de cendres ferrugineuses.

$0^{gr},290$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},940$
HO	$0^{gr},252$

Cendres déduites :

Carbone	88,31
Hydrogène	9,64
Oxygène	1,68
Azote	0,37
	100,00

Bitume des puits de feu de la Chine. — M. Bertrand a envoyé à l'Académie des Sciences du bitume et de l'eau salée provenant d'un gisement décrit par M. Imbert, missionnaire en Chine : l'eau d'un puits salin, le bitume d'un puits de feu *Ho-tsing*. Dans la province de *Szu-tchhuan*, célèbre par le nombre et l'importance des sources salées, on compte, sur une surface d'environ 50 lieues carrées, quelques milliers de puits salins. Ce sont des trous de sonde que l'on fore pour se procurer du sel ; ils ont généralement 500 à 600^m de profondeur et un diamètre de $0^m,20$; on les exécute par le sondage à la corde. Pour y puiser l'eau salée ou le bitume, on y descend une tige creuse de bambou ayant 8^m de longueur, et munie d'une soupape. L'eau rend à peu près le cinquième d'un sel légèrement amer. Cette proportion s'approche de celle que j'ai constatée ; le liquide salé remplissait un morceau de tige de bambou. On y a dosé, pour 100 :

Chlorure de sodium	16,0
» de calcium	3,9
» de magnésium	1,3
Chlorhydrate d'ammoniaque	traces
Eau	78,8
	100,0

On a constaté l'absence de sulfates. Cette eau renferme cinq fois plus de sel que l'eau de la mer.

Il se dégage constamment des puits salins un gaz très combustible. Aussi est-il dangereux d'approcher de leur orifice un corps enflammé. On exécute même des sondages uniquement pour se procurer du gaz; ces sources de feu sont très communes à *Tseu-lieou-tsing*. L'eau ayant tari dans un de ces puits, on sonda jusqu'à 1000^{m}; l'eau salée ne reparut point; lorsque la sonde fut parvenue à cette énorme profondeur, il sortit subitement un jet de gaz qui est utilisé aujourd'hui pour chauffer les chaudières évaporatoires et éclairer les ateliers d'une saline.

Le bitume des sources de feu est d'un vert obscur par réflexion, brun quand la lumière le traverse; à 15 ou 20°, sa consistance est celle de l'huile; il est dissous en totalité par l'éther sulfurique. Soumis à la distillation, en plaçant la cornue qui le renferme dans un bain de cire permettant d'élever graduellement la température, le bitume abandonne à 100° une huile ayant l'apparence du naphte. Il fallut porter le bain à 150° pour déterminer une distillation continue. On a recueilli alors, sans qu'il y ait eu ébullition, un carbure d'hydrogène d'un jaune pâle ayant les propriétés du pétrolène; en élevant et maintenant la température à près de 200°, il est resté dans la cornue une substance d'un noir brillant qui est devenu solide après le refroidissement. En opérant sur quelques grammes de bitume, on a pu estimer assez exactement les quantités des trois produits qu'on vient de mentionner :

Huile très volatile analogue au naphte.	1
Huile lourde	86
Bitume solide	13
	100

Un caractère des bitumes des puits de feu de la Chine, c'est de prendre une assez grande consistance par l'abais-

sement de la température. A 15°, il est très liquide; mais à 0°, il devient assez visqueux pour couler difficilement; puis, la température s'abaissant encore, il s'en sépare une substance grenue, de la naphtaline. Aussi le bitume refroidi, jeté sur un filtre, se sépare-t-il en deux parties : l'une, liquide, brune, passant lentement; l'autre, extrêmement consistante, reste sur le papier; c'est évidemment un mélange de naphtaline et de bitume liquide.

Bitume des puits de feu. — Partie filtrée; n'a laissé après la combustion qu'une trace de cendre grise.

0gr,395 de matière ont donné :

CO^2	1gr,239
HO	0gr,475
Carbone	86,82
Hydrogène	13,16
Oxygène	0,00
Azote	0,02
	100,00

Partie restée sur le filtre et exprimée : 100 parties ont laissé 0,196 de cendre grise.

0gr,5075 de matière ont donné :

CO^2	1gr,542
HO	0gr,598
Carbone	82,85
Hydrogène	13,09
Oxygène	4,06
Azote	0,00
	100,00

Les sources salées sont souvent concomitantes des gisements de bitume. Par exemple, en Alsace, la saline de Soultz-sous-Forêts est dans le terrain tertiaire, et, comme

en Chine, les sondages donnent issue à des quantités très abondantes de gaz inflammable, dont le dégagement est accompagné ou suivi d'émissions d'un bitume fluide contenant de la naphtaline, ainsi que l'a reconnu M. Le Bel. Ces émissions proviennent sans aucun doute de grandes profondeurs ; car le gaz emprisonné dans ces huiles minérales s'y trouve à une pression supérieure à celle de 15^{atm}. Toutefois, le seul fait, à ma connaissance, indiquant que le bitume liquide, le pétrole, sort quelquefois des roches d'une ancienne époque, est celui observé par de Humboldt, dans l'Amérique méridionale : une source d'huile dans un micaschiste baigné par la mer à la Punta de *Araya* dans le golfe de *Cariaco*. Rappelons ici que, aux États-Unis, on a retiré d'immenses quantités d'huiles minérales lourdes et légères des terrains siluriens et dévoniens.

BITUMES SOLIDES : ASPHALTE.

L'asphalte est noir, amorphe, à cassure conchoïde, d'une densité de 1,1 à 1,2; il acquiert l'électricité résineuse. Par la distillation sèche, ce minéral est altéré et produit des huiles empyreumatiques accompagnées d'une eau légèrement ammoniacale. L'alcool absolu en extrait quelquefois une résine jaune, soluble dans l'éther.

Asphalte d'Algérie, près d'Oran, remis par M. Le Bel : a laissé une trace de cendre rouge.

$0^{gr},491$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},323$
HO	$0^{gr},4635$
Carbone	73,47
Hydrogène	10,48
Oxygène	15,49
Azote	0,56
	100,00

Asphalte d'Égypte, remis par M. Le Bel : a laissé, après la combustion, pour 100 parties, cendres très ferrugineuses 0,28 :

$0^{gr},3485$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},090$
HO.	$0^{gr},2585$
Carbone	85,29
Hydrogène	8,24
Oxygène	6,22
Azote	0,25
	100,00

Asphalte de Coxitambo, près Cuenca, au Pérou.

Le gisement, très abondant, serait déposé sur le grès, en relation avec le calcaire néocomien, d'après de Humboldt. D'un noir brillant, a laissé 1,1 pour 100 de cendres.

Les analyses ont donné :

		CO^2.	HO.
I	$0^{gr},1795$	$0^{gr},575$	$0^{gr},158$
II	$0^{gr},1983$	$0^{gr},636$	$0^{gr},174$

	I.	II.
Carbone	87,25	87,75
Hydrogène	9,69	9,68
Oxygène et azote	3,06	2,57
	100,00	100,00

Bitume de Judée, de la mer Morte. — Ce bitume flotte en morceaux à la surface du lac Asphaltite. Les fragments que de Saulcy m'a remis sont noirs, brillants, durs, à cassure conchoïde. D'après M. Lartet, ils proviendraient des sources thermales et salines. J'ai analysé deux échantillons.

	I.	II.
Carbone	76,46	77,45
Hydrogène	8,75	8,88
Oxygène	12,24	11,47
Azote	1,70	1,70
Cendres	0,85	0,50
	100,00	100,00

Cendres déduites :

	I.	II.
Carbone	77,12	77,84
Hydrogène	8,82	8,92
Oxygène	12,35	11,54
Azote	1,71	1,70
	100,00	100,00

Résines fossiles. — Dans les alluvions aurifères de l'Amérique du Sud, on rencontre assez souvent des substances ayant l'apparence de résine, de succin.

L'échantillon examiné a été trouvé à Bucaramanga, province du Soccoro, dans le lavage de Giron. On l'avait détaché d'un bloc pesant 12^{kg}.

La résine de Giron est d'un jaune pâle, transparente; elle fond facilement et brûle avec une flamme peu fuligineuse sans laisser de résidu. Par le frottement elle devient fortement électrique; insoluble dans l'alcool, elle se gonfle, devient opaque dans l'éther. Sa densité est un peu supérieure à celle de l'eau. Par son aspect, sa translucidité, sa couleur, elle peut être confondue avec le succin; mais, en la distillant, on n'a pas réussi à en extraire de l'acide succinique.

$0^{gr},300$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},910$
HO	$0^{gr},293$

Carbone	82,7
Hydrogène	10,8
Oxygène	6,5
Azote	0,0
	100,0

Résine fossile des alluvions aurifères de Santa-Rosa, province d'Antioquia (*Nueva Granada*). Elle est d'un brun clair, se rencontre en morceaux volumineux ayant la cassure conchoïde, devient électrique, brûle sans laisser de cendre.

$0^{gr},300$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},855$
HO	$0^{gr},261$
Carbone	77,80
Hydrogène	9,60
Oxygène	12,57
Azote	0,03
	100,00

Résine fossile des alluvions aurifères del Retiro, province d'Antioquia. On la rencontre en fragments d'un jaune-orange; elle a l'aspect de la mellite, sans structure cristalline, électrique; chauffée dans un tube, il s'en dégage de l'eau un peu acide; soluble à froid dans l'alcool à 40°, très soluble dans l'éther; les solutions sont légèrement acides; brûlés, 100 ont laissé 0,37 de cendres rouges.

$0^{gr},3975$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},048$
HO	$0^{gr},233$
Carbone	71,89
Hydrogène	6,51
Oxygène	21,57
Azote	0,03
	100,00

Cire de montagne de Barkin (Russie). — Fusible à 62°; éclat cireux, on la trouve en amas considérables dans une île voisine de Bakou; l'échantillon examiné avait une couleur brune. On la désigne sous le nom d'*ozocérite*.

100 parties renfermant : eau, 1,14, ont laissé : cendres grises, 6,390.

$0^{gr},1610$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},498$
HO	$0^{gr},199$

Cendres et eau déduites :

Carbone	84,33
Hydrogène	13,71
Oxygène	1,96
Azote	0,00
	100,00

De l'ozocérite, de Truskawicg, en Gallicie, analysée par Walter, contenait :

Carbone	84,62
Hydrogène	14,29
Oxygène	1,09
	100,00

Élatérite. — Bitume élastique, caoutchouc fossile.

Cette substance cède facilement à la pression; translucide sur les bords, d'un brun noir, éclat gras, élastique; densité, 0,90 à 1,2; odeur bitumineuse; fusible. En partie soluble dans l'éther, exposée à l'air, l'élatérite perd de son poids par l'émission d'un principe volatile.

Un échantillon de Salt Erk (Australie), remis par M. Daubrée, contenait pour 100 : eau, 0,25; cendres, 5,30.

$0^{gr},553$ ont donné :

CO^2	$1^{gr},465$
HO	$0^{gr},513$

Carbone	72,13
Hydrogène	10,30
Oxygène	16,84
Azote	0,71
	100,00

Élatérite de Valachie. — Domaine du prince Stirby, remis par M. Daubrée.

100 parties renfermaient :

Eau	1,27
Cendres	56,77

$0^{gr},201$ de matière, cendres et eau déduites, ont donné :

CO^2	0,514
HO	0,185
Carbone	69,70
Hydrogène	10,19
Oxygène	19,40
Azote	0,71
	100,00

Rétinasphalte de Bovey, Devonshire. — Remis par M. Fremy. Jaune brun, élastique, devenant dur par l'exposition à l'air. 100 parties renfermaient :

Eau	1,81
Cendres	1,13

$0^{gr},4815$ ont donné :

CO^2	1,309
HO	0,355
Carbone	74,12
Hydrogène	8,18
Oxygène	17,51
Azote	0,19
	100,00

Jonite de Californie. — Remis par M. Fremy. Bitume mou. 100 parties renfermaient :

Eau	4,24
Cendres	8,13

$0^{gr},383$ ont donné :

CO^2	1,033
HO	0,268
Carbone	67,55
Hydrogène	7,13
Oxygène	25,05
Azote	0,27
	100,00

Guayaquilite. — Résine amorphe, jaune clair. Densité, 1,092; fusible à 70°; soluble dans l'alcool; a été trouvée en masses volumineuses dans les environs du port de Guayaquil, république de l'Équateur.

Johnston y a dosé :

Carbone	77,01
Hydrogène	8,18
Oxygène	14,81
	100,00

On mentionne deux résines minérales analogues, par leurs caractères physiques et leurs propriétés, à la guayaquilite (*copal fossile, copaline rétinite*).

On les rencontre dans l'argile bleue de Highate-Hill, près de Londres.

Amorphe, cassure conchoïdale, translucide, jaune; densité, 1,05, fusible, ne laisse pas de résidu après la combustion, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Johnston y a dosé :

Carbone	85,68
Hydrogène	11,47
Oxygène	2,85
	100,00

Succin, ambre jaune. — Cassure conchoïdale, transparent; densité, 1,1. Prend l'électricité résineuse; entre en fusion vers 300°. Par la distillation, donne de l'eau et de l'acide succinique.

On a dit que le succin est la résine fossile d'une espèce éteinte de Conifère, le *Pinter succinifer.* Son gisement est généralement dans les lignites, mais on en rencontre fréquemment au milieu des alluvions, du sable, comme il arrive pour les blocs de résines fossiles, au milieu de sédiments aurifères de l'Amérique méridionale. J'ai observé le succin dans les argiles de la masse de sel gemme exploitée à Zipaquira, près de Santa-Fé-de-Bogota (Nouvelle-Grenade); les fragments, d'un jaune pâle, transparents, renfermaient des débris d'insectes. A Lobsann, en Alsace, on en extrait des petits nodules disséminés dans un lignite.

M. Schrötter a dosé dans un succin du Hainaut :

Carbone	78,8
Hydrogène	10,2
Oxygène	11,0
	100,0

Dysodile. — Cette substance est considérée comme la limite des bitumes. Elle est formée de minces feuillets, renfermant quelquefois des empreintes de plantes dicotylédonées, de poissons. Densité, 1,1 à 1,3; elle brûle en émettant une odeur très fétide et laisse un résidu abondant.

Dysodile de Sicile. — Remis par de Senarmont. Après combustion, a laissé, pour 100,40 de substances minérales.

Cendres déduites, on a eu :

Carbone	57,73
Hydrogène	9,35
Oxygène et soufre	31,91
Azote	1,01
	100,00

Dysodile de Glumbach, près de Giesen.
Cendres déduites :

Carbone	63,39
Hydrogène	12,51
Oxygène	19,13
Soufre	1,96
Azote	0,62
Eau	2,39
	100,00

Dysodile de Rott, près de Bonn.
Cendres déduites :

Carbone	69,01
Hydrogène	10,04
Oxygène	16,90
Soufre	2,35
Azote	1,70
	100,00

La différence de composition ressortant de l'analyse justifie l'opinion qui n'admet pas que le dysodile soit une espèce minérale bien déterminée. C'est une sorte de lignite schisteux renfermant du soufre. Ehrenberg, en constatant dans plusieurs variétés la présence de carapaces siliceuses d'infusoires et de débris de plantes, regardait la formation du dysodile comme analogue à celle du *tripoli.*

Lignite. — On le rencontre dans l'argile plastique, surtout dans les terrains supercrétacés.

Lignite de Lobsann (Alsace).—En couches peu épaisses, nombreuses dans le calcaire; formé en grande partie d'aiguilles de palmiers; le lignite bacillaire : on l'emploie comme combustible.

100 parties contiennent 9 à 10 pour 100 d'une cendre dont la couleur rouge provient de la pyrite.

Les aiguilles sont d'un noir brillant; on a examiné la matière après l'avoir desséchée.

Composition, cendres déduites :

Carbone	73,7
Hydrogène	3,7
Oxygène et soufre	22,0
Azote	0,6
	100,0

Jaïet d'Espagne. — Exploité pour la fabrication des bijoux. Noir, brillant, cassure conchoïde. 100 parties ont laissé : cendres rouges, 0,554.

0^{gr},3875 de matière ont donné :

CO^2	1^{gr},148
HO	0^{gr},200

Composition, cendres déduites :

Carbone	81,98
Hydrogène	5,81
Oxygène	11,53
Azote	0,68
	100,00

Lignite d'Elboyen. — Compact, analysé par Regnault. Cendres déduites :

Carbone	67,0
Hydrogène	5,3
Oxygène et azote	27,7
	100,0

Lignite de la province d'Antioquia (Amérique méridionale.) — Compact, 100 parties renfermaient : eau, 14,52; cendres, 5,04.

Matière : $0^{gr},4020$ ont donné :

CO^2	$0^{gr},9850$
HO	$0^{gr},1760$

Cendres et eau déduites, composition :

Carbone	66,81
Hydrogène	4,84
Oxygène	27,37
Azote	0,98
	100,00

Lignite du Chili. — Remis par Claude Gay, de Coronel, près de la Conception. Compact. 100 parties renfermaient : eau, 3,86; cendres rouges, 3,20.

$0^{gr},361$ de matière ont donné :

CO^2	$1^{gr},049$
HO	$0^{gr},179$
Carbone	79,24
Hydrogène	5,50
Oxygène	13,69
Azote	1,57
	100,00

Houille.

La houille a des caractères qui la séparent des combustibles d'origine plus récente; les études approfondies de M. Grand'Eury établissent qu'il faut mettre en ligne sa formation par les écorces, les feuilles, les humus plus azotés, hydrogénés, carburés que le bois, et plus aptes par leur nature à développer des éléments bitumineux. Il est

bien certain que tous les combustibles issus des plantes ont été constitués dans le sol par voie humide et non par voie sèche, sous l'influence du feu et de la pression, ainsi qu'on l'a admis pendant longtemps. Si une certaine température souterraine est intervenue, M. Grand'Eury pense qu'elle atteignait à peine 60°. La houille est en couche de puissance très variable dans les grès et les schistes du terrain carbonifère. J'en ai découvert des gisements importants à de très grandes altitudes, dans la Cordillère orientale des Andes, dans un grès qui n'est pas le grès houiller proprement dit, mais une roche arénacée placée au-dessus du calcaire néocomien.

Houille de Canoas, plateau de Santa-Fé-de-Bogota; altitude, 2800^{m}. La galerie, ouverte depuis la conquête, n'avait qu'une profondeur de quelques mètres. La houille, de fort bonne qualité, était en couche de 2^{m},50; les schistes ne présentaient ni des empreintes de fougères, ni de lycopodiacées, mais des impressions de roseaux.

100 de houille ont laissé : cendres blanches, 2,66.

0^{gr},292 de matière (cendres déduites) ont donné :

CO^2	0^{gr},867
HO	0^{gr},136
Carbone	80,96
Hydrogène	5,13
Oxygène	12,50
Azote	1,41
	100,00

Houille fibreuse de la province d'Antioquia (Amérique méridionale). En couche dans un grès superposé à la syénite.

100 parties contenaient : eau, 2,80; cendres rouges, 5,54.

$0^{gr},4090$ de matière (eau et cendres déduites) ont donné :

CO^2	$1^{gr},306$
HO	$0^{gr},185$
Carbone	87,05
Hydrogène	5,00
Oxygène	5,56
Azote	1,39
	100,00

Houille des mines de Montrambert (Loire), du puits Dyère. — 100 parties renfermaient : eau, 2,00; cendres légèrement rouges, 0,63.

$0^{gr},3895$ de matière (eau et cendres déduites) ont donné :

CO^2	$1^{gr},238$
HO	$0^{gr},160$
Carbone	86,67
Hydrogène	4,56
Oxygène	7,98
Azote	0,79
	100,00

Cannel-Coal des mines de Montrambert (Loire). — 100 parties renfermaient : eau, 1,00; cendres grises siliceuses, 34,51.

$0^{gr},258$ de matière (eau et cendres déduites) ont donné :

CO^2	$0^{gr},779$
HO	$0^{gr},082$
Carbone	82,33
Hydrogène	3,52
Oxygène	12,52
Azote	1,63
	100,00

Cannel-Coal du Lancashire, analysé par Regnault. — 100 parties, par la combustion, laissaient 2,55 de cendres.

On a dosé (cendres déduites) :

Carbone	85,9
Hydrogène	5,8
Oxygène et azote	8,3
	100,0

Fusain. — La houille a quelquefois un singulier aspect, celui du charbon de bois. On la désigne alors sous le nom de *fusain;* elle est en fragments plats, à angles émoussés, dispersés dans le charbon de terre. Il y a des tiges dont l'intérieur converti en fusain est recouvert d'une écorce changée en houille. Dans l'opinion de M. Grand'Eury, à qui l'on doit une excellente étude sur la formation des combustibles minéraux, le fusain serait l'état fossile d'un bois desséché à l'air avant son enfouissement et qui n'aurait pas éprouvé la transformation des débris végétaux ayant pourri préalablement dans les marécages.

Dans les fibres d'un fusain d'Altenkirchen, près de Sarrebrück, Schimper a vu des pores circulaires caractéristiques de la famille des conifères.

Quand on chauffe certains fusains, ils laissent échapper de l'eau légèrement acide; à une température approchant du rouge naissant, il se dégage une huile brune.

Fusain des houillères de Blanzy, puits Sainte-Eugénie. — 100 parties contenaient : eau, 9,52; cendres siliceuses blanches, 7,65.

$0^{gr},486$ de matière (cendres et eau déduites) ont donné :

CO^2	$1^{gr},243$
HO	$0^{gr},135$
Carbone	87,81
Hydrogène	3,88
Oxygène	7,67
Azote	0,64
	100,00

Fusain de Montrambert (Loire), puits Dyère. — 100 parties contenaient : eau, 1,00; cendres, 1,77, légèrement rouges.

0^{gr},3800 de matière (cendres et eau déduites) ont donné :

CO^2	1^{gr},324
HO	0^{gr},117
Carbone	93,05
Hydrogène	3,35
Oxygène	3,43
Azote	0,17
	100,00

Anthracite. — Densité de 1,3 à 1,8.

Anthracite de Pembrokerhir. — Analysé par Schafhautl. Pour 100, renfermait : eau, 0; cendres, 1,30.

Cendres déduites :

Carbone	95,34
Hydrogène	2,42
Oxygène	1,35
Azote	0,89
	100,00

Anthracite sphéroïdal, remis par M. Damour. — 0^{gr},3555 de matière (cendres déduites) ont donné :

CO^2	1^{gr},1930
HO	0^{gr},124
Carbone	91,51
Hydrogène	3,87
Oxygène	3,36
Azote	1,26
	100,00

Anthracite de la Mure (Isère). — Dans 100 parties : eau, 0,0; cendres grises, 2,415.

$0^{gr},465$ de matière (cendres déduites) ont donné :

CO^2	$1^{gr},6245$
HO	$0^{gr},1055$
Carbone	95,26
Hydrogène	2,51
Oxygène	1,56
Azote	0,67
	100,00

Anthracite de Laboan (Bornéo). — Remis par M. Daubrée. — 100 parties contenaient : eau, 5,17; cendres, 4,49, légèrement rouges.

$0^{gr},319$ de matière (cendres et eau déduites) ont donné :

CO^2	$1^{gr},096$
HO	$0^{gr},058$
Carbone	93,66
Hydrogène	2,94
Oxygène	2,88
Azote	0,52
	100,00

Anthracite du Chili, de la Ternera, province d'Atacama. — Remis par Gay. Très friable.

100 parties renfermaient : eau, 3,30; cendres rouges, 23,36.

$0^{gr},269$ de matière (eau et cendres déduites) ont donné :

CO^2	$0^{gr},910$
HO	$0^{gr},058$
Carbone	92,25
Hydrogène	2,27
Oxygène	4,94
Azote	0,54
	100,00

Anthracite de Muso (Nueva Granada). — Trouvé en amas dans les schistes des mines d'émeraudes. Dur, d'un noir brillant, prenant un grand éclat par le frottement; taillé, on l'a porté mêlé à des diamants; sa densité est 1,689.

Le fragment analysé renfermait pour 100 : eau, 8,22; cendres rouges, 2,75.

0^{gr},3525 de matière (eau et cendres déduites) ont donné :

CO^2	1^{gr},226
HO	0^{gr},041
Carbone	94,83
Hydrogène	1,27
Oxygène	3,16
Azote	0,74
	100,00

On connaît des anthracites présentant un aspect adamantin, comme celui de Muso. Ainsi on a rencontré dans un charbon de petits grains assez durs pour rayer le verre et même le zircon. Par le polissage, ils acquièrent un éclat remarquable, mais cette substance a une faible densité et laisse d'assez fortes proportions de cendres.

M. Friedel a dosé, dans un échantillon que l'on croit originaire du Brésil (cendres déduites) :

Carbone	97,6
Hydrogène	0,7
Oxygène	1,7
	100,0

Graphite. — C'est un carbone presque pur, d'un éclat métallique assez prononcé, gris d'acier; onctueux au toucher, brûlant difficilement et laissant des cendres dont les quantités varient considérablement, suivant la pureté du minéral, de 0,3 à 11 pour 100.

La densité est de 2 à 2,23. On le rencontre quelquefois en lames hexagonales.

Un graphite de Karsoh, près d'Omenah, remis au Conservatoire par M. Daubrée, renfermait pour 100 : eau, 0,0; cendres rouges, 11,310.

0^{gr},293 de matière (cendres déduites) ont donné :

CO^2	1^{gr},041
HO	0^{gr},010
Carbone	97,87
Hydrogène	0,37
Oxygène	1,70
Azote	0,06
	100,00.

L'hydrogène, l'oxygène, l'azote appartenaient sans doute aux impuretés mêlées au minéral. Pour les éliminer, il faut, comme l'ont fait MM. Dumas et Stas dans leurs belles recherches sur le véritable poids atomique du carbone, traiter le graphite par plusieurs agents ; puis, pour enlever les dernières traces de fer, le soumettre au rouge à un courant de chlore. Ainsi obtenu, le graphite, comme le diamant, est du carbone pur.

Substances analysées.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.
Bitume liquide de Bechelbronn.	87,50	11,10	0,30	1,10
Bitume de Bocanémé	88,52	11,36	0,00	0,12
Bitume de Schwabwiler	85,38	12,33	2,17	0,12
Bitume d'Ambalema, Magdalena	88,31	9,64	1,68	0,37
Bitume liquide, Hatten (Alsace).	87,40	12,60	0,00	0,00
Bitume de l'Orénoque	77,93	7,94	13,87	0,26
Naphte noir de Balakhany	85,42	6,66	7,76	0,16
Bitume de Bastennes	85,74	9,58	2,88	1,80
Bitume de Pont-du-Château	77,52	9,58	10,53	2,37

Substances analysées.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.
Bitume des Abruzzes, Naples..	81,83	8,28	8,83	1,06
Bitume des puits de feu de la Chine (filtré).....	86,82	13,16	0,00	0,02
Bitume des puits de feu de la Chine (exprimé).....	82,85	13,09	4,06	0,00
Bitume de Judée.....	77,84	8,92	11,53	1,71
Asphalte de Coxitambo, Pérou.	87,75	9,68	2,58	0,00
Asphalte d'Algérie, Oran.....	73,47	10,48	15,49	0,56
Asphalte d'Égypte.....	85,29	8,24	6,22	0,25
Cire de Bakin, Russie.....	84,33	13,71	1,96	0,00
Résine fossile de Bucaramanga.	82,70	10,80	6,50	0,00
Résine fossile de Santa-Rosa, Antioquia	77,80	9,60	12,57	0,03
Résine fossile del Retiro, Antioquia.....	71,89	6,51	21,57	0,03
Copaline de Highgate.....	85,68	11,47	2,85	0,06
Copaline des Indes orientales..	85,73	11,50	2,77	0,00
Résine guayaquilite, Équateur.	77,66	8,20	14,80	0,00
Rétinasphalte de Bovey.....	74,12	8,18	17,51	0,19
Élatérite, Australie.....	72,15	10,30	16,84	0,71
Élatérite, Valachie.....	69,70	10,19	19,40	0,71
Jonite, Californie.....	67,55	7,13	25,05	0,27
Torbanite, Écosse.....	82,30	10,50	5,00	2,20
Dysodile de Rott.....	69,01	10,04	19,25	1,70
Dysodile de Sicile.....	57,73	9,35	31,91	1,01
Lignite d'Antioquia.....	66,81	4,84	27,27	0,98
Lignite du Chili.....	79,24	5,50	13,69	1,57
Lignite bitumineux d'Elboyen.	77,04	7,81	12,65	1,86
Jaiet d'Espagne.....	81,98	5,81	11,53	0,68
Houille fibreuse d'Antioquia..	87,05	5,00	6,56	1,39
Houille de Canoas, Bogota....	80,96	5,13	12,50	1,41
Houille de Montrambert.....	86,67	4,56	7,98	0,79
Cannel coal de Montrambert...	82,33	3,52	12,52	1,65
Fusain de Blanzy.....	87,81	3,88	7,67	0,64
Fusain de Montrambert.....	86,67	4,56	7,98	0,79
Anthracite de la Mure (Isère).	95,26	2,51	1,56	0,67

Substances analysées.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.
Anthracite sphéroïdal.....	91,51	3,87	3,36	1,26
Anthracite de Bornéo.....	93,66	2,94	2,88	0,52
Anthracite du Chili.....	92,25	2,27	4.94	0,56
Anthracite de Pembrolleshir..	95,34	2.42	1,35	0,89
Anthracite de Muso.....	94,83	1,27	3,16	0,74
Anthracite adamantin.....	97,60	0,70	1,70	0,00
Graphite de Karsöh.....	97,87	0,37	1,70	0,06

NOTE SUR LES CARACTÈRES OPTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES DE LA PACHNOLITE ET DE LA THOMSÉNOLITE;

PAR M. DES CLOIZEAUX [1].

Les analyses que M. Brandl a faites récemment des minéraux de la famille de la cryolite [2] ont rappelé l'attention sur ce groupe de minéraux et notamment sur la pachnolite et la thomsénolite, qui, au point de vue chimique, ne diffèrent l'une de l'autre que par l'absence de l'eau dans la première ($AlFl^3 + CaFl^2 + NaFl$) et par sa présence dans la seconde

$$(AlFl^3 + CaFl^2 + NaFl + H^2O).$$

J'ai donc pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de reprendre l'examen optique et cristallographique que j'avais commencé en 1866, mais que j'avais dû interrompre par suite de la difficulté d'obtenir, avec mon ancien microscope polarisant, des phénomènes suffisamment nets sur les très petits cristaux de pachnolite. Cette difficulté étant désormais supprimée par l'emploi du microscope Bertrand, j'ai

(1) Voir *Bulletin de la Société minéralogique* de France, année 1882, n° 9.
(2) *Sitzungsberichte* de l'Académie des Sciences de Munich, t. I, 1882.

soumis à cet instrument des lames de pachnolite taillées les unes tangentiellement à l'arête aiguë du prisme 81°, les autres à son arête obtuse de 99°. Les premières offrent deux axes écartés autour d'une bissectrice *positive* un peu oblique à l'arête *mm* et compris dans un plan parallèle à la diagonale horizontale. Les secondes montrent, en lumière parallèle, une macle à limites très irrégulières, rappelant celles des cristaux d'épistilbite, avec plan d'extinction situé à 22° environ du plan d'assemblage, et, en lumière convergente, deux axes très écartés autour d'une bissectrice *négative* normale à la lame. Dès lors, il devient *certain* que l'hémitropie constante que j'avais signalée autrefois dans les cristaux de pachnolite (1) a lieu suivant un plan parallèle à la *petite* diagonale des bases du prisme de 81° et non parallèlement à sa grande diagonale, comme on l'avait généralement admis jusqu'ici (2).

Au moment où je constatais ce fait, vers la fin de novembre 1882, M. Groth m'écrivait qu'il venait d'arriver au même résultat par l'examen de petits cristaux remarquablement nets, offrant d'un côté un léger angle *saillant* formé par les bases des deux individus maclés. Quelques-uns de ces cristaux, que M. Groth a bien voulu m'envoyer, ont servi à établir définitivement l'orientation du plan des axes optiques et de leur bissectrice aiguë positive, par rapport aux éléments cristallographiques de la pachnolite. Sur les cristaux anciennement connus et terminés à une seule de leurs extrémités par un octaèdre complet et sans base, cette orientation laissait nécessairement un peu d'incertitude, puisqu'on ignorait si cet octaèdre devait être considéré comme positif, $d^{\frac{1}{2}} = (111)$, ou comme négatif, $b^{\frac{1}{2}} = (\bar{1}11)$.

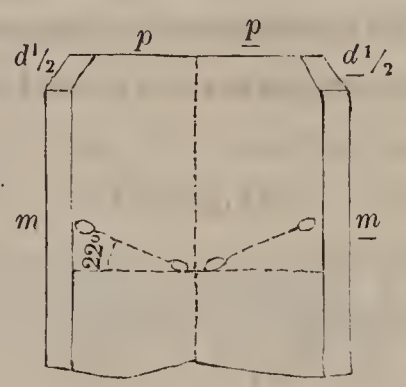
---

(1) Voir *System of Mineralogy* de Dana, 5e édition de 1868.

(2) Groth, *Tabellarische Uebersicht der Mineralien*, 1882; et Kokscharow, *Materialen zur Mineralogie Russlands*, t. VIII, 1882, p. 425.

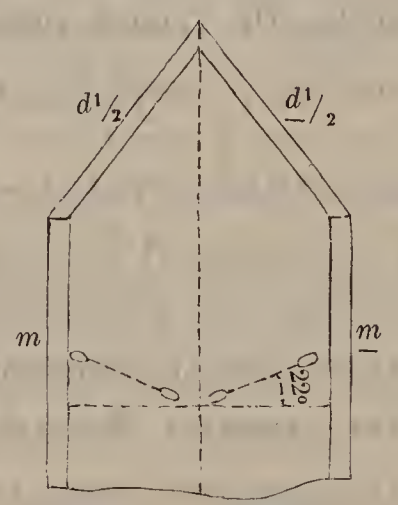
Les cristaux de pachnolite, toujours fort rares et mélangés en petite proportion à des cristaux de Thomsénolite, qui ne s'en distinguent, à la première vue, que par un clivage basique facile, semblent constamment fixés à leur

Fig. 1.



gangue par le même sommet, et les macles cassées à un bout offrent à l'autre bout, soit des bases nettes bordées par des faces étroites $d^{\frac{1}{2}} = (111)$, comme sur les cristaux de M. Groth (*fig.* 1), soit l'octaèdre $d^{\frac{1}{2}} = (111)$, complet,

Fig. 2.

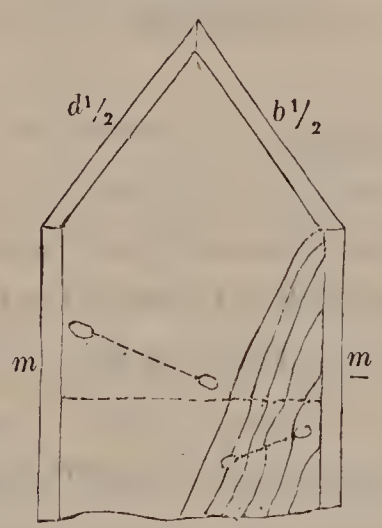


comme sur les cristaux représentés dans la *Minéralogie* de M. Dana (*fig.* 2). Dans des hémitropies régulièrement constituées, comme celle des cristaux de M. Groth (*fig.* 1), les angles mesurés sur les arêtes *antérieure* et *postérieure*

de cet octaèdre doivent avoir exactement la même valeur, et cependant, dès 1866, j'avais remarqué une différence assez constante entre ces angles.

La *fig.* 3, copiée sur un des cristaux taillés parallèlement au plan de symétrie que j'ai examinés en lumière parallèle et en lumière convergente, paraît donner l'explication de cette différence en montrant, par la complète prédominance d'un des individus de la macle sur l'autre,

Fig. 3.



que le sommet visible du cristal devait être formé, en avant, par l'hémioctaèdre *positif* $d^{\frac{1}{2}} = (111)$, et en arrière par l'hémioctaèdre négatif $b^{\frac{1}{2}} = (\bar{1}11)$. Or cette disposition peut se rencontrer plus ou moins souvent, et elle ne se révélera au goniomètre que par une différence de moins de trente minutes entre les incidences $d^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{2}}$ et $b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$.

Le Tableau suivant montre la comparaison des incidences calculées avec les incidences mesurées par différents observateurs.

	Calculé.	Mesuré.
*mm en av.....	81°21′	81°20′ à 32′ Dx; 81°18′ Kok; 81°24′ Gr.
$m\underline{m}$ côté.....	98°39′	98°23′ à 40′ Dx; 98°42′ à 46′ Kok; 98°36′ Kn; 98°45′ Kr.
p : arête $\frac{m}{m}$ ant.	90°19′	» » »
$p\underline{p}$ macle.....	179°22′ sort.	179°20′30″ Dx; 179°32′ Kok; 179°20′ Gr.
pm antér.....	90°12′	» »
$pd^{\frac{1}{2}}$ adj.....	116°20′	» »
*$md^{\frac{1}{2}}$ adj.....	153°52′	153°52′ moy. Dx; 153°52′ Kok; 154°10′ Kn.
$d^{\frac{1}{2}}\underline{m}$ sur $\underline{d}^{\frac{1}{2}}$..	26°8′	26°5′ Dx.
*$d^{\frac{1}{2}}\underline{d}^{\frac{1}{2}}$ sur p..	52°16′	52°19′ moy. Dx: 52°9′30″ Kok.
$pb^{\frac{1}{2}}$ adj.....	116°0′	»
$b^{\frac{1}{2}}m$ adj.....	153°48′	153°36′? Dx.
$b^{\frac{1}{2}}\underline{m}$ sur $\underline{b}^{\frac{1}{2}}$..	26°12′	26°41′? Dx.
$b^{\frac{1}{2}}\underline{b}^{\frac{1}{2}}$ sur p..	52°24′	52°26′? Dx.
*$d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}$ adj....	94°22′	94°19′; 22′; 26′ Dx;
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ adj....	94°3′	93°56′ moy. Dx.
$d^{\frac{1}{2}}\underline{d}^{\frac{1}{2}}$ côté..	108°10′	108°15′? moy. Dx. 108°14′ Gr.
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$ côté..	108°37′30″	108°20′ à 24′? Dx; 108°37′? Kok; 108°40′? Kn.

Dx. = Des Cloizeaux; Kok. = Kokscharow; Kn. = Knop; Kr. = Krenner; Gr. = Groth.

$$b : h :: 1000 : 1006,118 \quad D = 651,819 \quad d = 758,375$$

ou, axes

$$c : b : a = 1,326676 : 1 : 0,859495 \quad \beta = 89°41'.$$

Angle plan de la base = 81°21′28″.

Angle plan des faces latérales = 90°14′46″.

Pour la lumière blanche, le plan des axes optiques et la bissectrice aiguë *positive* fait des angles d'environ :

21°55′ avec une normale à l'arête antérieure $\frac{m}{m}$;

67°46′ avec une normale à p;

$14^{\circ}59'$ avec une normale à l'arête $\frac{d^{\frac{1}{2}}}{d^{\frac{1}{2}}}$.

Autour de la bissectrice *aiguë*, la dispersion ordinaire est très faible et incertaine ; peut-être $\rho < \nu$; la dispersion *horizontale* est au contraire assez notable. L'écartement dans l'air, estimé au micromètre du microscope de M. Bertrand, est $2E = 118^{\circ}$ environ.

Thomsénolite.

La thomsénolite se présente quelquefois en gros cristaux, d'autres fois en cristaux très petits qui, à première vue, comme je l'ai dit plus haut, ne se distinguent de la pachnolite que par un clivage basique très facile. Quant à l'essai dans le matras, il ne fournit pas toujours un résultat parfaitement net, à cause de la difficulté que l'on éprouve à opérer une séparation complète des petits cristaux des deux substances, souvent enchevêtrés les uns dans les autres. La thomsénolite décrépite toujours violemment, tombe en poussière et dégage une quantité notable d'eau acide qui corrode le verre ; la pachnolite, en cristaux parfaitement isolés, décrépite aussi violemment, et se réduit en très petits fragments, sans dégager d'eau ; mais le moindre mélange de thomsénolite amène, dans la partie froide du tube, une humidité plus ou moins abondante. Les meilleurs caractères distinctifs entre la pachnolite et la thomsénolite sont leurs formes cristallines et leurs propriétés optiques qui, indépendamment des nouvelles analyses de M. Brandl, ne permettraient pas de les réunir, comme quelques personnes l'ont proposé [1].

---

[1] *A Text-book of Mineralogy*, par Edward S. Dana, New-York, 1877, p. 243.

M. Nordenskiöld a publié en 1874 (¹) les mesures d'une nombreuse série de formes, se composant principalement d'hémioctaèdres positifs et d'hémioctaèdres négatifs basés, qu'il rapporte à un prisme presque carré et légèrement oblique, dont les axes offrent le rapport

$$c : b : a = 1,0444 : 1 : 1 \quad \beta = 87^\circ 30'.$$

Les cristaux que j'ai eu l'occasion d'examiner m'ont fourni, malgré les cannelures fines qui couvrent les faces des hémioctaèdres et du prisme vertical, parallèlement à leur intersection avec la base, des nombres différant à peine de ceux de mon illustre ami. Seulement, comme les faces le plus habituellement nettes que j'aie rencontrées m'ont paru se rapporter à l'hémioctaèdre négatif $b^{\frac{1}{2}} = (\bar{1}\,1\,1)$ et au prisme vertical de 89° 56′, j'ai pris leurs incidences pour points de départ et j'ai obtenu :

$$b : h :: 1000 : 768,988 \quad D = 706,661 \quad d = 707,552$$

ou, axes

$$c : b : a = 1,0883 : 1 : 0,998741 \quad \beta = 89^\circ 1' \text{ (²)}.$$

Angle plan de la base = 89° 55′ 40″.
Angle plan des faces latérales = 90° 34′.

(¹) *Geologiska Föreningens Förhandlingar* (Transactions de la Société géologique de Stockholm), vol. II, p. 81.

(²) M. Groth, dans ses *Tabell. Uebers. Miner.*, 1882, admet

$$c : b : a = 1,0877 : 1 : 0,9959, \quad \beta = 89^\circ 37' 30''.$$

	Calculé.	Mesuré. Dx.	Mesuré. Nordensk.
$^*mm$ en av.	89° 56′	89° 56′ moy.	89° 45′ 30″ moy.
$pd^{\frac{1}{24}}$	93° 40′	93° 41′ moy.	95° 5′ ?
pm ant	90° 33′ 50″	»	»
$^*pb^{\frac{1}{2}}$ adj.	122° 41′	122° 41′	122° 54′ moy.
$pb^{\frac{1}{9}}$ adj	97° 40′	97° 45′	97° env. $\left(b^{\frac{1}{8}} = \bar{1}.1.16\right)$.
pm post	89° 26′ 10″	89° 25′	89° 47′ $\left(b^{\frac{1}{48}} = \bar{1}.1.96\right)$.
$d^{\frac{1}{24}} d^{\frac{1}{24}}$ adj	90° 10′	90° 25′	
$^*b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ adj.	106° 54′	106° 54′ moy.	107° 8′ moy.
$b^{\frac{1}{9}} b^{\frac{1}{9}}$ adj	90° 57′	91° 7′ moy.	»
p : arête $\frac{m}{m}$ ant.	90° 48′	»	»

$d^{\frac{1}{24}} = (1.1.48)$; $m = (110)$; $b^{\frac{1}{2}} = (\bar{1}11)$; $b^{\frac{1}{9}} = (1.1.18)$.

Une lame taillée tangentiellement à l'arête obtuse

$$mm = 90° 4'$$

se remplit, pendant le travail, de fentes parallèles au clivage basique, ce qui n'arrive jamais aux lames de pachnolite. En lumière parallèle, les cristaux paraissent simples et, d'après leur angle d'extinction, le plan des axes et la bissectrice aiguë *négative* sont placées dans l'angle obtus $p : \frac{m}{m} = 91°$ (mesuré au microscope).

Pour la lumière blanche, cette bissectrice fait des angles d'environ :

47° avec une normale à la base,

42° 12′ avec une normale à l'arête $\frac{m}{m}$ antérieure.

Autour d'elle, les axes optiques sont moyennement écartés ; la dispersion ordinaire paraît faible, avec $\rho < \nu$; la dispersion *horizontale* est à peine accusée. J'ai trouvé sur deux plaques, l'une I, bien normale à la bissectrice *négative* et au plan des axes, l'autre II, passablement sy-

métrique par rapport à la bissectrice, mais un peu oblique au plan des axes :

	I.		II. Première plage.	II. Deuxième plage.	
2E =	76°21′	rouge	73°22′30″	77°24′	rouge
	76°42′	jaune			
	77°54′	vert	74°23′30″	78°36′	bleu

Une température voisine de 75° C., maintenue pendant un quart d'heure, paraît sans action sensible sur l'écartement des axes.

On voit, par ce qui précède, qu'au triple point de vue de leurs propriétés géométriques, optiques et chimiques, la pachnolite et la thomsénolite constituent chacune une espèce parfaitement définie.

NOTE SUR QUELQUES FORMES NOUVELLES DE L'EUCLASE DU BRÉSIL;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

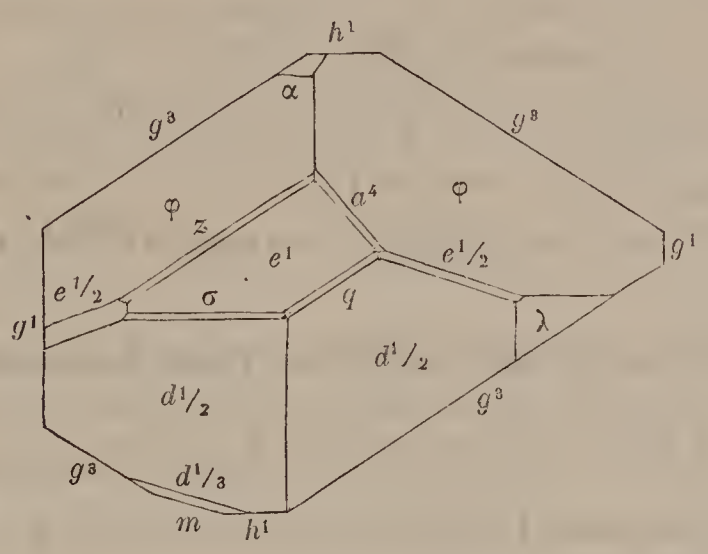
Un certain nombre de cristaux d'euclase du Brésil offrent, sur les arêtes d'intersection des faces dominantes de leur sommet, des troncatures très étroites dont quelques-unes ne paraissent être que le résultat d'une sorte de corrosion, tandis que d'autres sont assez nettes pour être considérées comme de véritables faces, plus ou moins planes. On sait qu'il en est de même sur les quartz de quelques localités suisses, sur les topazes d'Altenberg en Saxe (1), sur celles de Durango, associées à la durangite (2) et sur plusieurs autres minéraux.

Deux petits cristaux du Brésil, dont les sommets sont représentés en projection sur un plan normal aux arêtes

(1) GROTH, *Zeitschrift der Deuts. geol. Gesellschaft*, 1870.
(2) DES CLOIZEAUX, *N. Jahrb. für Mineral.*, 1878.

verticales, avec le développement très inégal de leurs faces dominantes, ont surtout attiré mon attention par la netteté de leurs facettes subordonnées.

Fig. 1.



$$\sigma, \text{ nouv.} = \left(d^{\frac{1}{4}} b^{\frac{1}{6}} g^{\frac{1}{5}}\right) = 1.5.5.$$

$$z, \text{ nouv.} = \left(b^{\frac{1}{8}} d^{\frac{1}{10}} g^{\frac{1}{7}}\right) = \bar{1}.9.7.$$

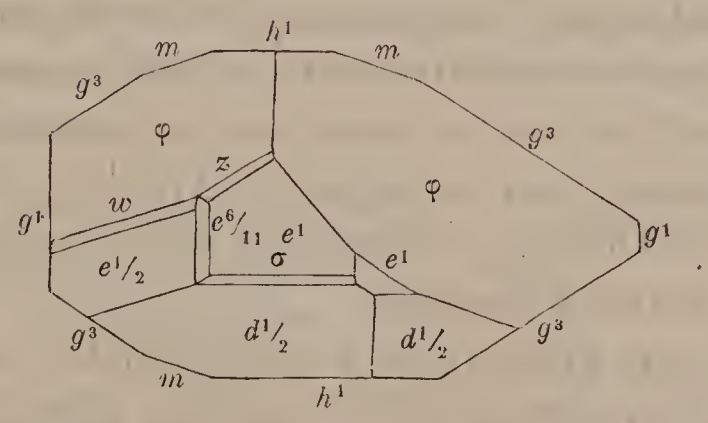
$$\varphi = \left(b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{4}} g^{1}\right) = \bar{1}.3.1.$$

$$\lambda = \left(d^{\frac{1}{3}} b^{\frac{1}{5}} g^{1}\right) = 1.4.1.$$

$$q, \text{ nouv.} = \left(d^{1} b^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{4}}\right) = 1.2.4.$$

$$\alpha, \text{ nouv.} = \left(b^{\frac{1}{9}} b^{\frac{1}{15}} h^{1}\right) = \overline{12}.3.1.$$

Fig. 2.



$$w = \left(b^{\frac{1}{6}} d^{\frac{1}{8}} g^{\frac{1}{3}}\right) = \bar{1}.7.3.$$

Le premier (*fig.* 1) provient de l'ancienne collection Roussel; le second (*fig.* 2) a été trouvé, en 1878, par M. Gorceix.

Les formes

$$e^{\frac{6}{11}} = 0.11.6; \quad d^{\frac{1}{3}} = 1.1.6;$$

$$q = \left(d^1 b^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{4}}\right) = 1.2.4; \quad \sigma = \left(d^{\frac{1}{4}} b^{\frac{1}{6}} g^{\frac{1}{5}}\right) = 1.5.5;$$

$$z = \left(b^{\frac{1}{8}} d^{\frac{1}{10}} g^{\frac{1}{7}}\right) = \bar{1}.9.7; \quad \alpha = \left(b^{\frac{1}{9}} b^{\frac{1}{15}} h^1\right) = \overline{12}.3.1$$

sont nouvelles. q se trouve dans les deux zones g^3, $d^{\frac{1}{2}}$ adj. q, e^1, z opp. et p, q, $u = \left(d^1 b^{\frac{1}{3}} g^1\right) = 1.2.1$, g^3 antérieure; σ se trouve dans les deux zones h^1, $d^{\frac{1}{2}}$, σ, e^1 et $p\chi = \left(b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{3}} g^1\right) = \bar{1}.5.2$; z ne se trouve que dans la zone g^3, z, e^1, q adj., $d^{\frac{1}{2}}$ opp.; α se trouve dans les deux zones h^1, α, $\varphi = \left(b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{4}} g^1\right) = \bar{1}.3.1$ et p, $h^{\frac{5}{3}} = 4.1.0$.

Les angles calculés en partant des données admises dans mon *Manuel de Minéralogie* (t. I, p. 480), comparés aux angles mesurés directement, sont compris dans le Tableau suivant :

	Calculé.	Observé.
$e^1 e^{\frac{6}{11}}$	166° 44′	166° 45′
$e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{6}{11}}$	178° 10′	178° 10′
$d^{\frac{1}{3}} m$ adj.	151° 10′	151° 30′ moy.
$d^{\frac{1}{3}} d^{\frac{1}{2}}$	170° 34′	170° 40′
$p\alpha$ adj.	95° 37′	»
$p h^{\frac{5}{3}}$ post.	79° 47′	»
pq adj.	163° 55′	»
$p\sigma$ adj.	159° 37′	»
αh^1 adj.	173° 27′	173° 0′
$\alpha\varphi$ adj.	128° 0′	128° 0′
σh^1 ant.	110° 19′	110° 25′
$e^1\sigma$ adj.	169° 26′	169° 20′
$\sigma d^{\frac{1}{2}}$ adj.	150° 59′	151° 0′
$a^4 e^1$ adj.	156° 42′	155° 30′ env.
$a^4\varphi$ adj.	130° 2′	130° 40′
$e^1\varphi$ sur a^4	106° 44′	106° env.

	Calculé.	Observé.
$g^3 d^{\frac{1}{2}}$ adj.	138° 38′	138° 40′
$g^3 q$ opp.	104° 52′	106° env.
$g^3 e^1$ sur $d^{\frac{1}{2}}$	88° 36′	88° 40′
$g^3 z$ sur e^1	79° 14′	79° 40′ env.
$g^3\varphi$ sur e^1	40° 11′	40° 10′
$d^{\frac{1}{2}} q$ opp.	146° 14′	147° env.
$d^{\frac{1}{2}} e^1$ opp.	129° 58′	130° 0′
$d^{\frac{1}{2}} z$ opp. sur e^1	120° 36′	121° env.
$d^{\frac{1}{2}}\varphi$ sur e^1	81° 33′	82° env.
$q e^1$ adj.	163° 44′	163° env.
$q z$ sur e^1	154° 22′	153° 30′ env.
$q\varphi$ sur e^1	115° 19′	114° 30′ env.
$e^1 z$ adj.	170° 38′	171° env.
$e^1\varphi$ adj.	131° 35′	132° env.
$z\varphi$ adj.	140° 57′	141° 30′ env.

Je m'étais contenté, dans mon *Manuel de Minéralogie*, d'indiquer, d'après Biot et de Senarmont, que la bissectrice aiguë *positive* était sensiblement parallèle à $a^1 = \bar{1}.0.1$; mais, depuis, j'ai déterminé exactement son orientation par rapport aux axes cristallographiques, et, en mesurant l'angle d'extinction à travers des lames minces parallèles au clivage facile $g^1 = 010$, j'ai trouvé, pour la lumière blanche, que cette bissectrice faisait des angles d'environ :

49° 28′ avec une normale à $h^1 = 1.0.0$ antérieure;
30° 16′ avec une normale à $p = 0.0.1$;
81° 23′ avec une normale à $a^1 = \bar{1}.0.1$.

Dans un récent Mémoire sur de très petits cristaux d'euclase trouvés en Tyrol [1], et offrant les formes

[1] *Mineralogische Mittheilungen* de Tschermak, année 1881.

$g^1 = 0.1.0$, $g^3 = 1.2.0$, $m = 1.1.0$, $h^{\frac{21}{19}}$ nouv. $= 20.1.0$, $e^{\frac{1}{2}} = 0.2.1$, $e^{\frac{1}{3}} = 0.3.1$, M. Becke a publié des nombres voisins des précédents et qui sont :

47°44′ avec une normale à h^1;
32° 0′ avec une normale à p;
83° 7′ avec une normale à a^1.

EXPÉRIENCES HYDRODYNAMIQUES (1).

(TROISIÈME MÉMOIRE) :

IMITATION, PAR LES COURANTS LIQUIDES OU GAZEUX, DE DIVERS EFFETS PHYSIQUES OBTENUS AU MOYEN DE L'ÉLECTRICITÉ OU DU MAGNÉTISME ;

PAR M. C. DECHARME,
Docteur ès sciences,
Professeur de Physique de l'Université, en retraite.

Dans les recherches précédentes, pour imiter certains effets électriques et magnétiques, j'ai employé de forts courants d'eau s'échappant par des ajutages de formes diverses. Pour imiter les anneaux de Nobili (2), j'ai eu recours à la chute de colonnes liquides, plus ou moins longues, tombant spontanément sur un dépôt de matière pulvérulente délayée dans l'eau. Les expériences qui suivent ont nécessité l'emploi d'autres procédés, ceux de tubes effilés par lesquels on *souffle* ou l'on *aspire* le liquide (ou l'air) sur la plaque recouverte de minium aqueux et dans des conditions diverses d'expérimentation. Ainsi,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 554 et 570 (avril 1882).
(2) *Ibid.*, 5e série, t. XXVIII, p. 198 (février 1883).

tantôt le tube est fixe et perpendiculaire au-dessus de la plaque, tantôt on le transporte parallèlement à lui-même. C'est par ces moyens simples que j'ai pu imiter les phénomènes suivants :

I. — Imitation des lignes de forces ou fantômes magnétiques obtenus avec les courants électriques ou les aimants.

MM. Bjerknes, père et fils, ont montré [1], au moyen d'un appareil fort complexe (basé sur les propriétés des corps pulsants, et par des expériences très délicates, exigeant beaucoup d'habileté et de patience), les *lignes de force* d'un courant hydrodynamique dans un plan perpendiculaire ou parallèle à sa direction, et celles de deux courants parallèles de même sens ou de sens contraires, dans un plan perpendiculaire à leur direction. Les figures ainsi réalisées ont, dit M. Bertin, une conformité très visible avec les courbes qu'on obtient à l'aide de la limaille de fer, sous l'action de vrais pôles et de vrais courants.

On peut imiter très simplement tous ces effets et d'autres analogues, au moyen de courants liquides ou gazeux, projetés sur une lame de verre horizontale recouverte d'une mince couche de minium délayé dans l'eau (ou même de fine limaille de fer).

1° Pour imiter les *lignes de force d'un courant électrique dans un plan perpendiculaire à sa direction,* il suffit de *souffler* doucement, par un tube de verre très effilé, un courant d'eau continu, perpendiculairement à la plaque recouverte de minium, la pointe du tube étant fixée à quelques millimètres de distance de cette plaque. On obtient, par ce procédé, sur le dépôt, autour du point de chute, un assez grand nombre de cercles concentriques formés de parcelles juxtaposées à la façon de la limaille

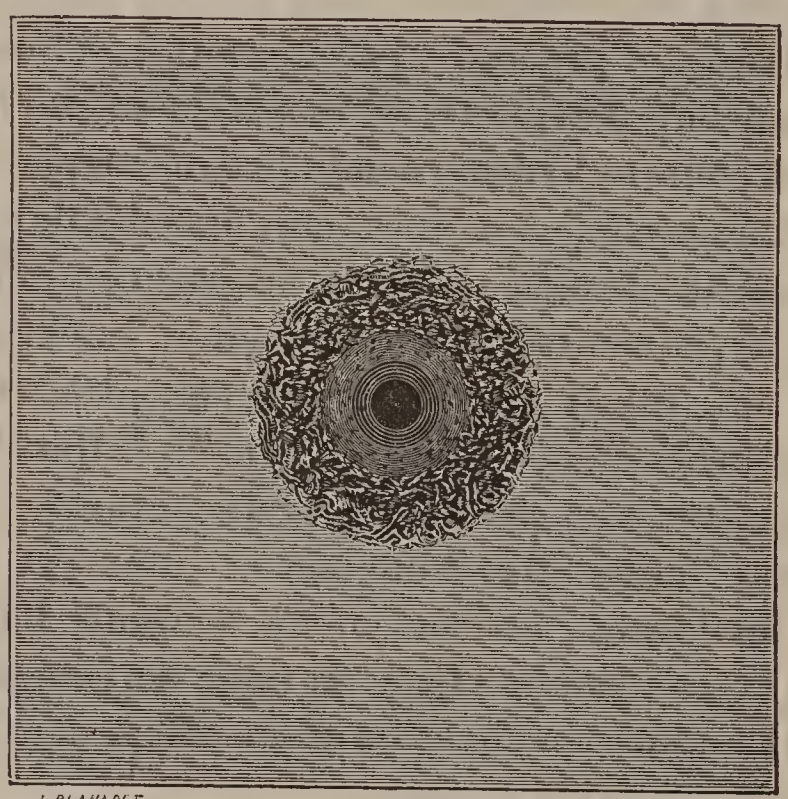
---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 283 (février 1882).

sous l'influence d'un courant électrique assez fort [1]. La ressemblance des deux effets est frappante (*fig.* 1).

On obtient encore les mêmes résultats en laissant tomber quelques gouttes d'eau sur le dépôt pulvérulent, soit par un tube fin, soit par un tube de $0^m,003$ à $0^m,006$ de diamètre, dont l'extrémité est maintenue presque au contact de la plaque. Il faut, dans tous les cas, que la couche de

Fig. 1.



minium ait une épaisseur convenable, que l'expérience apprend bientôt à connaître.

1° *bis*. L'imitation du *fantôme produit par un aimant*, dans les conditions correspondant à celles qui précèdent, s'obtient en laissant tomber, par un tube vertical, de $0^m,005$ à $0^m,010$ de diamètre, une petite colonne d'eau sur la couche de minium. La figure produite se compose de lignes rayonnantes très nombreuses, ordinairement

---

(1) Voir *Compte rendu des* 19e *et* 20e *séances publiques de la Société de secours des amis des Sciences* (*Conférence* de M. Ant. Bréguet, *sur les aimants et les courants*, p. 58, *fig.* 4).

coupées par des anneaux concentriques que l'on peut atténuer et même faire disparaître complètement, en variant convenablement la hauteur de chute, le diamètre du tube et la quantité de liquide.

Un autre moyen d'obtenir cette imitation consiste à *aspirer* sur la couche de minium avec un tube posé perpendiculairement à la plaque, ou encore à *souffler* sur le minium, le tube étant tenu verticalement, à quelques millimètres de la plaque.

On réussit par ces moyens à imiter assez exactement les diverses sortes de fantômes des aimants ou électro-aimants, à section circulaire, ou polygonale.

Cette différence d'effets entre le *soufflé* d'une colonne d'eau par un tube effilé et l'*aspiré* par un tube comparativement beaucoup plus gros, est assez remarquable, en ce sens que, dans le premier cas, on détermine la formation d'anneaux concentriques sans rayons apparents, tandis que dans le second cas on ne produit que des lignes rayonnantes, sans autre trace de circonférence que celle de la section du tube, laquelle est constante et de quelques millimètres. Nous verrons plus loin que ce dernier procédé peut servir à montrer les effets de polarité contraires.

2° Pour obtenir, par voie hydrodynamique, les *lignes de force* imitant celles *d'un courant électrique, dans un plan parallèle à sa direction,* il a fallu renoncer aux procédés employés jusqu'ici. En effet, un courant liquide lancé dans le plan de la plaque de verre munie de sa couche de minium ne donne que de longues traînées filamenteuses, presque parallèles à la direction du courant, ou en aigrettes. Il est vrai qu'en diminuant successivement la force de projection du liquide on obtient des lignes transversales qui tendent à devenir perpendiculaires à la direction du courant; mais ce ne sont encore que des branches de courbes paraboliques ou hyperboliques, plus ou moins allongées, dont les images sont trop éloignées des

formes correspondant à celles des fantômes d'un courant électrique dans les conditions précitées ([1]).

Voici d'abord un premier moyen que j'ai employé pour obtenir des lignes de projection courtes et presque perpendiculaires à la direction du courant liquide : le tube (ou la pipette) contenant une colonne d'eau est tenu verticalement à quelques centimètres de la plaque. Au moment où l'on va laisser écouler le liquide, on transporte rapidement le tube dans le sens horizontal; on étend, pour ainsi dire, le courant sur le plan de projection. Alors, suivant la vitesse de translation et la hauteur de chute, on a, sur le dépôt, une figure qui présente des stries latérales plus ou moins marquées et qui, dans certains cas, sont à peu près perpendiculaires à la direction du courant. Ces stries s'étendent extérieurement et laissent, en général, le milieu (le thalweg) uniforme. La similitude entre les effets obtenus par cette voie et ceux que produit l'électricité est déjà remarquable.

Mais l'imitation est bien plus évidente lorsqu'au lieu d'un courant d'eau on se sert d'un *courant d'air*. Il suffit alors de déplacer rapidement le tube parallèlement au plan sur lequel on souffle. Les traces de ce *soufflé* sont des droites très courtes, très serrées, perpendiculaires au sillon central, c'est-à-dire à la direction du courant, et pareilles à celles que donne un courant électrique couché sur une feuille de papier blanc saupoudrée de limaille de fer (*fig.* 2 *a* et *b*).

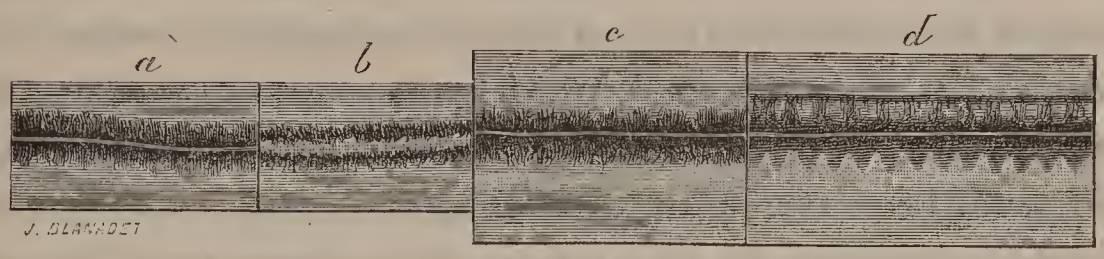
2° *bis*. L'expérience correspondante avec un *aimant* consiste à prendre celui-ci d'une longueur indéfinie, de manière à n'avoir à considérer qu'un pôle de cet aimant ou électro-aimant placé dans un plan parallèle à sa longueur, c'est-à-dire perpendiculairement aux courants

---

([1]) Voir *Compte rendu des* 19e *et* 20e *séances publiques de la Société de secours des amis des Sciences*, p. 59.

particulaires de cet aimant. Alors le fantôme se compose de lignes de force tendant à devenir parallèles à l'axe, à mesure qu'on les considère plus loin du pôle : ce qui est assez facile à imiter, au moyen d'un courant d'eau jeté

Fig. 2.



horizontalement et avec vitesse, en déplaçant le tube parallèlement au plan, pendant que le liquide s'en écoule spontanément. Par ce moyen, on étale ainsi le courant d'eau horizontalement, comme on l'a fait précédemment pour le courant d'air.

3° Pour imiter les *lignes de force* produites sur la limaille de fer par *deux courants électriques parallèles et de même sens, dans un plan perpendiculaire à leur direction* (1), il faut employer deux tubes de verre effilés, de même diamètre à l'orifice et contenant de l'eau. On les tient verticalement, l'un près de l'autre, leurs extrémités à la même distance de la plaque (distance qui peut varier de $0^m,001$ à $0^m,005$, suivant la finesse des tubes et les effets à obtenir); on souffle simultanément dans les deux tubes et on les ferme bientôt en même temps, avant l'épuisement du liquide contenu dans chacun d'eux. Les deux systèmes de lignes équipotentielles produites par ce moyen, sur le minium ou la limaille (2), sont analogues chacun à

(1) Société de secours des amis des Sciences, *loc. cit.*, p. 60.

(2) J'ai dit précédemment que, pour mieux imiter, par voie hydrodynamique, les fantômes magnétiques obtenus avec les courants électriques ou les aimants, on pouvait, au lieu de minium, se servir de fine limaille de fer (fer porphyrisé), délayée dans l'eau, soit pour les effets de gouttes, de colonnes liquides en chute verticale ou horizontale, soit pour les effets

celui qu'on réalise par le moyen précédent. De plus, on voit, aux points de rencontre, les deux systèmes de courbes se redresser, se repousser mutuellement, comme cela a lieu avec la limaille sous l'action de vrais courants électriques.

3° *bis*. S'il s'agit d'imiter les larges *fantômes magnétiques de deux aimants* ou électro-aimants *de même polarité*, on se sert de deux tubes égaux, non effilés, disposés verticalement et contenant la même hauteur de colonne liquide. En ouvrant simultanément les deux tubes (j'emploie ordinairement un système de tambour métallique à la base inférieure duquel s'adaptent les tubes; la base supérieure porte un seul tube, très court, qu'on ouvre et qu'on ferme avec le doigt en temps utile), on obtient une figure lemniscatique, analogue aux lignes de force produites par la limaille sous l'influence de deux pôles d'aimants de même nom (1).

Par l'emploi du même système, on peut *souffler* simultanément par les deux tubes de petites colonnes d'égale ou d'inégale longueur, ou *aspirer* par ces tubes amenés en contact du dépôt aqueux l'eau de la plaque et avec elle des parcelles de minium. Les effets sont analogues aux précédents.

On peut imiter autrement l'effet qui précède, en *soufflant* un courant d'air sur le minium, au moyen de deux tubes géminés, de $0^m,004$ à $0^m,005$ de diamètre. On obtient ainsi des résultats qui représentent bien l'action antagoniste de deux courants de même sens. Tantôt la

---

de soufflés, etc. Mais il faut dire qu'alors on perd en finesse de détails ce que l'on gagne en analogie. Car, par suite de la grande densité de la limaille et conséquemment de la difficulté d'en obtenir une couche mince et uniforme d'une certaine étendue, les effets sont moins marqués qu'avec le minium, sinon dans les formes principales, qui sont généralement reproduites, du moins dans les détails, qui manquent alors de délicatesse ou font complètement défaut.

(1) Société des amis des Sciences, *loc. cit.*, p. 60.

partie repoussée par le flux aérien et surnageante revient exactement au-dessus des points où l'on a soufflé : alors on la laisse en place, quoique déformée, pendant que le minium se dessèche spontanément; tantôt la partie flottante est entraînée excentriquement, pour peu que la plaque manque d'horizontalité. Dans ce cas, il convient d'éliminer complètement cette sorte de scorie, en aspirant le liquide dans le voisinage à l'aide d'une pipette; cette tache se trouve ainsi entraînée, le centre est dégagé et les formes sous-jacentes mises à nu. Les effets obtenus par ce procédé concordent bien avec ceux des moyens précédents.

4° L'imitation des *lignes de force de deux courants électriques parallèles de sens contraire, dans un plan perpendiculaire à leur direction,* présentait des difficultés réelles; car il fallait trouver un moyen pratique de produire des effets de polarité bien distincts. J'y suis parvenu de diverses manières; j'ai d'abord employé le procédé suivant : je me suis servi de deux tubes de verre effilés, à peu près de même diamètre à leur ouverture, l'un pour lancer le jet liquide, l'autre pour aspirer l'eau et le minium entraîné par elle. Le premier tube était adapté à une poire en caoutchouc et le second tenu à la bouche. Par le jeu simultané de ces tubes, convenablement placés, l'un à quelques millimètres de la plaque, l'autre au contact, on produit une figure qui accuse nettement les deux effets de polarités contraires : d'une part, des anneaux concentriques analogues à ceux du premier cas, mais déformés vers le point d'aspiration du second tube; et, d'autre part, des lignes analogues, mais moins développées et présentant des déformations en sens inverses des précédentes, ou plutôt rayonnantes avec une ligne neutre [1].

---

[1] Je n'avais pas encore obtenu ces effets de polarité lorsque j'ai traité la question d'imitation, par voie hydrodynamique, des anneaux de Nobili (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXVIII, p. 198, février

J'ai ensuite modifié la disposition précédente; d'abord en intervertissant le rôle des tubes : le premier, tenu à la bouche, sert à lancer le jet liquide; le second est adapté à la poire en caoutchouc pour l'aspiration. Cette disposition présente un avantage : l'opérateur est plus maître du jet que dans le premier cas.

Puis, le tube aspirateur a été pris d'une ouverture beaucoup plus grande que celle du tube qui produit le jet, par cette raison que les lignes de force du jet sont comparativement bien plus développées que celles qui proviennent de l'aspiration. C'est donc en vue d'égaliser les deux effets qu'il a fallu prendre un tube aspirateur plus large. Il a, d'ailleurs, été tenu à la bouche, tandis que le tube à jet d'eau était adapté à la poire en caoutchouc. La disposition inverse peut aussi être employée.

Enfin l'expérience peut se faire sous une couche d'eau de plusieurs millimètres. Elle est même plus concluante : on aspire par un tube et on lance un courant d'eau par un autre tube voisin, les deux ouvertures débouchant au-dessous de la surface libre du liquide. Les effets polaires sont très différents; il faut, pour réussir, que la couche pulvérulente soit peu épaisse.

Grâce à ces dispositions, on obtient des figures caractéristiques des pôles.

On peut maintenant réaliser les lignes de force de *deux courants liquides de même sens entre eux,* mais inverses de ceux qui ont été employés dans un cas précédent (3°); c'est-à-dire qu'au lieu de produire les deux courants par *soufflé,* on les détermine par *aspiration*. Les deux effets sont distincts et correspondent, le premier à deux courants *négatifs* et le second à deux courants *positifs*.

4° *bis*. L'expérience correspondante (à 4°) avec les *ai-*

1883); je me propose de revenir, dans une autre circonstance, sur ce sujet, pour combler cette lacune.

mants consiste à produire l'imitation du *fantôme de deux aimants parallèles, de pôles contraires, dans un plan perpendiculaire à leurs axes*. On obtient l'effet cherché, en employant des tubes un peu larges (de $0^m,005$ à $0^m,008$ de diamètre) : l'un contenant une colonne liquide de plusieurs centimètres de longueur, qu'on laisse *tomber* d'une hauteur de plusieurs centimètres; l'autre, par lequel on *aspire* l'eau et le minium, au contact de la plaque.

Remarquons ici que le fantôme résultant de l'action simultanée, sur la limaille, de deux pôles d'aimants de noms contraires, ne présente, dans les lignes de force, aucune différence de forme qui soit particulière à l'un des pôles, et que, par suite, ceux-ci ont nécessairement même force magnétique, tandis que, dans nos figures, la polarité différente, ou l'éthérodynamie, est accusée par une différence très nette des fantômes géminés. On voit, en effet, d'un côté, des cercles concentriques sans lignes rayonnantes, et de l'autre, des rayons sans circonférences dessinées; effets opposés produits par des moyens contraires : le *soufflé* et l'*aspiré*. Nous verrons plus loin que l'*aspiré* semble correspondre à l'électricité *positive* et le *soufflé* à l'électricité *négative*.

Je dois ajouter toutefois que les effets du soufflé sont tous différents les uns des autres, suivant l'état de la couche pulvérulente et la force du courant d'air employé; si le dépôt de minium est très aqueux et le courant faible, on n'obtient que des cercles concentriques sans rayons apparents; si le dépôt est à demi desséché et le courant d'air assez fort, on n'a que des rayons sans anneaux; enfin, si la couche de minium est dans un état intermédiaire de dessiccation et le courant modéré, on obtient, à la fois, rayons et cercles concentriques.

L'*aspiré* ne donne jamais lieu qu'à des rayons.

La principale difficulté qui se présente dans toutes ces expériences est d'obtenir la couche de minium la plus

favorable aux effets cherchés; si elle est trop épaisse, ces effets ne se produisent pas, à cause de la résistance de la matière pulvérulente; et d'ailleurs, les obtiendrait-on dans cette condition qu'il ne serait pas possible de les photographier à travers une épaisseur de minium impénétrable à la lumière; si la couche est trop mince, ou les parcelles trop éloignées les unes des autres, les dessins changent complètement de caractère. Il faut, pour obtenir de bons résultats, une couche homogène, à grains fins, suffisamment transparente et d'une étendue en rapport avec la grandeur des figures qu'on veut produire.

Les cas précédents comprennent les principales dispositions qu'on peut donner aux courants ou aux aimants. Il en est d'autres qui dérivent de celles-ci et dont on imiterait les effets par des procédés analogues à ceux qui viennent d'être exposés. Ainsi on peut aisément concevoir, d'après les deuxième et troisième cas, ce que seraient les fantômes de deux courants électriques parallèles de même sens, ou de sens contraires, dans un plan parallèle à leur direction, ou ceux de deux aimants dans des conditions analogues; on voit aussi facilement quels seraient les fantômes hydrodynamiques correspondants.

On peut ainsi produire, par voie hydrodynamique, des effets variés, soit par chute libre de colonnes liquides plus ou moins longues, soit par *soufflé* ou *aspiré* de courants d'eau ou de courants d'air; effets qui sont autant d'imitations des nombreuses sortes de fantômes magnétiques, connus ou susceptibles d'être réalisés : tels que les fantômes de trois, quatre, etc., courants de même sens ou d'aimants de pôles de même nom diversement groupés, les fantômes d'aimants à surfaces polaires très développées, etc.

On imite aussi de la sorte, quoique plus difficilement, les effets des courants disposés de manière à déterminer la rotation d'un liquide et diverses particularités, relatives à la configuration des lignes de force dans des con-

ditions spéciales d'expérience. Par exemple, qu'un aimant ou un électro-aimant soit à section circulaire, elliptique, carrée, rectangulaire ou polygonale, la limaille de fer du fantôme magnétique ne se place que vis-à-vis des arêtes de la section et non au milieu (à moins que l'extrémité ne soit terminée en pointe). Il en est de même pour les fantômes hydrodynamiques : le dépôt de minium affecte également la forme de la section du tube (pourvu toutefois que la hauteur de chute ne soit pas trop grande et la section trop petite). Ce dépôt ne se rassemble pas au milieu et ne se fixe que vers les bords de la projection pulvérulente. Pour les chutes basses, le centre de figure est plus ou moins rempli, marqué par une tache mince, étroite, circulaire ou étoilée.

Si, renversant le problème, on se propose d'imiter, par voie électrique, les anneaux hydrodynamiques multiples, obtenus, soit par l'emploi d'un seul tube, soit par deux ou plusieurs tubes concentriques, contenant chacun une colonne d'eau, on n'a qu'à prendre une bobine à circuits séparés les uns des autres par des intervalles non conducteurs, assez grands, ou à enfoncer plus ou moins le fer doux dans la bobine, ce qui fera prédominer à volonté le fantôme de celle-ci ou de celui-là, ou se servir d'électro-aimants tubulaires. Les fantômes magnétiques obtenus dans ces différents cas ont des traits de ressemblance non équivoques avec les figures hydrodynamiques correspondantes.

En résumé, malgré quelques différences, tenant à la nature même des deux ordres de phénomènes comparés, il y a, entre les lignes de force des courants électriques, des aimants ou des électro-aimants et les figures hydrodynamiques correspondantes, des points de ressemblance assez nombreux et assez caractéristiques pour en motiver l'assimilation.

II. — Imitation des stratifications de la lumière électrique.

Le curieux phénomène des *stratifications* de la lumière électrique dans les gaz raréfiés a été l'objet d'un grand nombre de recherches, par des procédés divers, de la part des physiciens, et notamment de MM. Quet et Séguin (1), de M. Reitlinger (2), de M. Feddersen (3), de M. Trèves, de M. Gassiot, de M. Plücker, etc., et, plus récemment, de M. Warren de la Rue (4).

Malgré toutes ces investigations ingénieuses et les déductions qu'on en a tirées, pour expliquer le phénomène, il reste encore à rendre compte de certaines particularités qu'on y remarque. Toute expérience tendant à jeter quelque lumière sur ce mystérieux sujet n'est donc pas à négliger. C'est pourquoi j'ai pensé que les suivantes ne seraient peut-être pas inutiles à ce point de vue. Elles se rattachent d'ailleurs à celles que j'ai faites précédemment et constituent un ensemble de résultats qui se prêtent un mutuel appui.

Pour imiter, par voie hydrodynamique, les stratifications de la lumière électrique dans les gaz raréfiés, j'emploie le procédé qui m'a servi à imiter le fantôme magnétique d'un courant électrique dans un plan parallèle à sa direction, c'est-à-dire que, au-dessus de la plaque recouverte d'une couche de minium, je transporte horizontalement et avec vitesse un tube plus ou moins large pendant que l'eau s'en écoule ou qu'on la souffle. Le courant se trouve ainsi projeté, étalé en ligne droite ou courbe sur le dépôt pulvérulent. Les traces qu'il y produit sont souvent conservées avec leurs formes délicates.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 317 (1862).
(2) *Ibid.*, 3e série, t. LXVII, p. 114 (1863).
(3) *Ibid.*, 3e série, t. LXIX, p. 178 (1863).
(4) *Ibid.*, 5e série, t. XXIV, p. 433 (1881).

Mais l'imitation réussit mieux, en certain cas, lorsqu'on substitue un courant d'air au courant d'eau. Parmi les figures qu'on obtient ainsi, en faisant varier les conditions expérimentales (diamètre du tube, charge du liquide ou pression de l'air insufflé, vitesse de translation), on trouve des formes analogues à celles des stratifications de la lumière électrique dans les tubes de verre renfermant des gaz raréfiés à divers degrés (*fig.* 2, *d*).

Les changements à faire pour obtenir ces imitations sont donc les suivants : le courant électrique discontinu est remplacé par un courant d'eau dont la discontinuité est produite en transportant le tube horizontalement, avec plus ou moins de rapidité et à une hauteur qui dépend du diamètre de ce tube; à la tension électrique correspond la hauteur de chute du liquide (ou la pression de l'air soufflé); les milieux gazeux plus ou moins raréfiés, traversés par l'électricité, sont ici des couches de matière pulvérulente, plus ou moins minces, que rencontre le courant liquide ou gazeux sur la plaque de verre; les effets lumineux ont pour correspondants les sillons et les stries laissés sur les dépôts; les tubes enveloppants, dont la forme, la nature et le diamètre font varier les effets lumineux, sont imités par les sillons plus ou moins larges que produit la colonne tombante, sillons dont on peut faire varier le diamètre et la forme, en élevant ou abaissant le tube ou en le déplaçant en ligne courbe, pendant son transport au-dessus de la plaque et durant l'écoulement du liquide où de l'air soufflé.

Quant aux effets nombreux produits par les deux modes d'expérimentation, je pourrais en faire le tableau comparatif; je me contenterai de signaler les principaux résultats relatifs aux imitations hydrodynamiques; on y reconnaîtra facilement leurs correspondants parmi les effets électriques.

Les stratifications sont d'autant plus apparentes que la

couche pulvérulente est plus mince; cependant, à un certain degré de ténuité du dépôt, les effets disparaissent (1).

Les strates sont d'autant plus nombreuses et serrées que le sillon produit est plus étroit, ou, ce qui revient au même, que le tube employé est d'un diamètre plus petit.

Elles sont ordinairement en arcs de cercle assez déliés, ou en zones, assez larges, ou en gouttelettes, quelquefois en forme de V, comme celles que M. Warren de la Rue a montrées dans ses belles recherches sur les phénomènes de la décharge électrique (2).

Certaines figures nous montrent des gouttelettes séparées provenant de la division du jet liquide : ces entités distinctes sont analogues aux strates globulaires que donne la décharge électrique à travers un tube renfermant du gaz acide carbonique à la pression de $0^{mm},5$ (3).

On n'a pas besoin de recourir à l'éclairement instantané par l'étincelle électrique, pour montrer, à la façon de M. Tyndall, qu'un filet d'eau qui tombe spontanément est composé de gouttelettes plus ou moins volumineuses et plus ou moins espacées les unes des autres; nos figures, produites sur verre, ou fixées sur papier par la Photographie, font voir, d'une manière permanente, le phénomène dans tous ses détails (4).

Selon les conditions expérimentales, le courant d'eau en tombant du tube, ou soufflé, produit, soit un sillon continu

---

(1) On sait qu'à une certaine limite de raréfaction des gaz l'étincelle d'induction ne traverse plus ces milieux; non pas parce qu'ils cessent d'être conducteurs, au contraire, mais par suite de la résistance de plus en plus grande que l'électricité éprouve à passer des électrodes aux gaz et inversement.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 433 (décembre 1881), p. 470. — *Voir* aussi, pour les autres formes, p. 461, *Pl. II*, *fig.* 6, 8, 9, 11, etc., que nos expériences imitent assez bien.

(3) *Ibid.*, p. 440, 441.

(4) Cet effet de séparation visible des gouttes composant un filet liquide, obtenu par le déplacement rapide du tube, a quelque analogie avec ceux que donne le miroir tournant.

sans strates, soit des stratifications plus ou moins prononcées, occupant tout le diamètre du sillon et même le dépassant quelquefois.

Les cercles multiples et relativement très larges, qui entourent l'origine de projection, ne sont pas non plus sans analogie avec les formes auréolaires ou plutôt globulaires qu'affecte la lumière électrique au pôle positif, dans les tubes de Geissler; tandis qu'au pôle négatif, on voit une simple et courte aigrette, de même à l'autre extrémité du sillon pulvérulent se trouve aussi une espèce d'aigrette, en forme de flamme.

La tension, plus grande au pôle positif qu'au pôle négatif, est également accusée dans nos expériences par un développement des sillons plus grands vers l'origine qu'à l'autre extrémité.

Les figures obtenues sur les dépôts sont entourées d'une enveloppe légère, espèce d'*ombre* qui les accompagne ordinairement et qui n'est pas sans rapport avec l'*ombre conique* que M. Grove déterminait en projetant l'étincelle d'induction sur un écran, à l'aide d'une puissante lumière électrique (1).

Les contours estompés de nos imitations sur dépôts pulvérulents ont aussi, dans ce cas, de l'analogie avec ces lueurs vagues qu'on observe dans les tubes de Geissler, illuminés par l'électricité.

M. Stephan a montré (2) que les liquides sont susceptibles de présenter le phénomène des stratifications. Dans son expérience, « un tube de verre horizontal contient de l'eau mêlée de limaille de fer. Quand on imprime au liquide de fortes vibrations, la limaille se partage en stratifications d'autant plus écartées que l'excursion des molécules vibrantes est plus grande ».

---

(1) Du Moncel, *Notice sur l'appareil de Ruhmkorff*, p. 249.
(2) *Journal de Physique*, t. II, p. 190; 1873.

On voit par là que l'effet électrique peut être imité mécaniquement par d'autres procédés que les nôtres.

MM. Quet et Séguin ont produit la stratification de poussières médiocrement conductrices (comme celles des charbons de cornues), disposées sur le trajet de l'étincelle dans le plan d'une lame de verre qui en était saupoudrée; expérience qui a servi à ces physiciens à expliquer les stratifications de la lumière électrique dans les gaz raréfiés.

Ces savants estiment que chaque strate est électrisée positivement sur sa partie antérieure et négativement sur l'autre. Dans nos expériences, il se passe quelque chose d'analogue : outre les forces mécaniques mises en jeu dans cette circonstance, il y a la cohésion du liquide, force qui intervient d'une manière efficace et qui s'oppose à la séparation du liquide que tend à produire la force propulsive; mais, comme la cohésion est vaincue en partie, elle rassemble le liquide en gouttelettes plus ou moins allongées. On peut donc dire que la partie antérieure de chaque goutte est dans un état dynamique inverse de celui de la partie postérieure, comme dans les strates électriques.

Divers effets de stratifications sont imités en soufflant avec plus ou moins de force sur le dépôt de minium plus ou moins aqueux, avec un tube de $0^m,003$ à $0^m,006$ de diamètre, qu'on déplace avec une certaine vitesse.

Mais où l'imitation de la lumière stratifiée est frappante, c'est lorsqu'on produit des *courants liquides ou des courants d'air interrompus* à des intervalles réguliers, par des coups de langue sur l'ouverture du tube au moyen duquel on lance le jet d'eau ou d'air sur la couche pulvérulente.

En résumé, nos imitations hydrodynamiques des stratifications de la lumière électrique dans les gaz raréfiés montrent tous les degrés du phénomène : depuis le sillon simple, uniforme, sans strates, jusqu'au courant à gouttes

visiblement séparées, à nappes étendues, en passant par toutes les formes intermédiaires.

Nous allons voir plus loin que ces imitations s'étendent aussi aux diverses autres manifestations de la lumière électrique dans l'air à la pression ordinaire.

III. — Imitation des projections d'un fil métallique volatilisé par la décharge électrique.

Lorsqu'on place entre deux lames de verre, ou entre deux feuilles de papier, un fil de soie doré, ou un fil métallique très fin (cuivre, argent, or, platine), et qu'on fait presser au travers la décharge d'une batterie électrique, ou même l'étincelle d'une forte machine de Holtz munie de ses condensateurs, ce fil est fondu, volatilisé et ses fragments sont projetés en lignes droites étroites et serrées, disposées perpendiculairement à la longueur du fil. Cette disposition des gouttelettes ou des vapeurs métalliques condensées peut être fort bien imitée hydrodynamiquement, par une expérience semblable à celle qui a été faite pour imiter le fantôme d'un courant dans un plan parallèle à sa direction; c'est-à-dire que, à l'aide d'un tube effilé et rapproché à quelques centimètres de la plaque de verre recouverte de sa mince couche de minium, on dirige avec la bouche (ou au moyen d'une poire en caoutchouc adaptée à ce tube) un courant d'air sur la couche pulvérulente, en déplaçant le tube horizontalement. Il se produit un sillon d'autant plus étroit que l'ouverture du tube est plus petite et le courant d'air moins fort.

Une partie de la matière chassée remonte à la surface du liquide restant (c'est l'analogue de la partie métallique vaporisée) et revient au-dessus du sillon en masses flottantes, irrégulièrement disposées et gênantes pour l'observation de l'empreinte sous-jacente. On la fait écouler, soit en inclinant doucement la plaque, soit en l'aspirant, à petite distance, avec une pipette.

Quant à l'autre partie de la matière repoussée par le flux aérien, celle qu'il nous importe d'examiner, elle est disposée en lignes droites, très courtes, très déliées, perpendiculaires à la longueur du sillon et affecte des formes tout à fait analogues à celles des projections d'un fil métallique volatilisé entre deux lames de verre, ou entre deux feuilles de papier, par la décharge électrique (*fig.* 2, *c*). On imite moins bien cet effet en soufflant un courant d'eau par le tube effilé.

IV. — Imitation de diverses formes et des principaux effets de la décharge électrique.

1° *Imitation des aigrettes et nappes électriques.* — On obtient l'imitation des aigrettes électriques lumineuses, en *soufflant* vivement, dans le plan de la plaque de verre (sur laquelle est répandue la couche de minium), une assez longue colonne de liquide, avec un tube plus ou moins large, suivant l'étendue que l'on veut donner à l'aigrette. Les figures résultantes se composent de longues traînées divergentes qui affectent la forme des aigrettes électriques dans un plan. Quelquefois les traînées forment de larges nappes terminées par des langues plus ou moins longues, comme celles qu'on remarque sur le plateau d'une machine de Holtz. Dans certains cas, la projection ressemble à la flamme, plus ou moins épanouie, d'un bec de gaz.

En *aspirant* le liquide chargé de minium avec un tube, dans le plan de la plaque, on a une figure différente de la précédente, mais se rapprochant encore de celle de l'aigrette électrique.

2° *Imitation des étincelles ramifiée et sinueuse.* — La première s'obtient par *aspiration* du minium à demi sec, avec un tube assez fin, qu'on promène à la surface de la plaque et en contact avec celle-ci.

L'*étincelle sinueuse* est imitée par un moyen précédem-

ment cité, en *soufflant* avec un tube perpendiculairement à la plaque recouverte de son dépôt pulvérulent, en même temps qu'on le transporte horizontalement en ligne sinueuse à la distance de quelques millimètres de la plaque. Le sillon produit de cette manière est d'autant plus étroit et net que le tube est plus fin; il est formé d'une multitude de petites lignes droites perpendiculaires à l'axe. Malheureusement, ces petites lignes se déforment, s'élargissent, se courbent, à mesure que le liquide tend à reprendre son niveau. Il est donc difficile, pour cette raison, de les avoir avec quelque netteté. L'imitation est plus exacte par *aspiré*.

3° *Imitation de l'étincelle étoilée.* — On sait que l'étincelle fournie par une batterie électrique frappant perpendiculairement une lame de verre saupoudrée de matière peu conductrice affecte la forme d'une espèce d'étoile ramifiée irrégulièrement. Elle est très exactement imitée par les figures obtenues en *aspirant* fortement avec une pipette en contact avec la plaque le minium à demi desséché. On obtient aussi des figures étoilées par le *soufflé*.

L'étincelle d'induction donne une figure analogue sur une surface plane. Celle qu'on obtient quand plusieurs étincelles successives sont dirigées sur un morceau de verre taillé en cube offre des ramifications semblables, qui, partant du point d'entrée de l'électricité, s'étendent assez loin dans la masse de verre.

4° *Imitation des figures de Lichtenberg.* — Pour imiter les effets de la décharge électrique sur la plaque isolante saupoudrée de minium et de soufre, c'est-à-dire la distribution de l'électricité positive d'une part et de l'électricité négative de l'autre, on emploie deux procédés inverses, l'*aspiré* et le *soufflé*, déjà pratiqués dans les expériences qui précèdent :

L'*aspiré*, à l'aide d'un tube perpendiculaire à la plaque et en contact avec elle, produit sur le dépôt des rayons

rectilignes, quand le liquide est en excès, ou des rayons irréguliers, branchus si le minium est à demi desséché. Les dessins obtenus ainsi sur le dépôt affectent des formes analogues à celles que produit l'*électricité positive* sur la plaque isolante.

Le *soufflé* modéré de l'air par un tube effilé donne lieu, sur le minium aqueux, à des anneaux concentriques qui représentent bien la distribution de l'électricité *négative*.

Malheureusement ces dernières figures, très nettes au moment de l'expérience, et tout à fait analogues à celles que donne l'électricité, perdent peu à peu leur netteté et leur caractère, à mesure que le liquide tend à reprendre son niveau; les contours s'effacent, les zones se mêlent et des déformations fâcheuses s'ensuivent.

Il ressort néanmoins de ces expériences que l'*aspiré* correspond à l'électricité *positive* et le *soufflé* à l'électricité *négative*.

5° *Imitations de diverses sortes de décharges électriques.* — M. Feddersen (de Leipzig), dans ses recherches relatives aux étincelles qui se produisent par la décharge des batteries électriques ([1]), a distingué trois espèces de décharges :

La *décharge intermittente,* dans laquelle l'électricité s'échappe successivement par étincelles isolées et comme goutte à goutte, effet qu'il est facile d'imiter en transportant horizontalement et avec rapidité le tube qui contient le liquide pendant que celui-ci s'écoule sur le dépôt pulvérulent : la décharge du liquide doit être faible et la hauteur de chute assez élevée.

La *décharge continue,* dans laquelle l'électricité s'écoule par le circuit conducteur, en formant un courant non interrompu jusqu'à son complet épuisement; l'imitation

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXIX, p. 178.

en est facile, en transportant le tube à liquide parallèlement à la plaque et assez bas; le sillon est continu si la hauteur de chute est telle que le filet d'eau atteigne la plaque avant la solution de continuité de la veine.

La *décharge oscillante,* qui a lieu quand la décharge oscille d'une armature à l'autre de la batterie, avec une intermittence graduellement décroissante; par exemple, à travers un fil métallique. Les figures obtenues par M. Feddersen sont nombreuses et varient avec la nature du métal employé; on en trouve en forme de W ou de bandes longitudinales que nos expériences peuvent imiter assez bien.

6° Un bon nombre des formes diverses de l'*étincelle de décharge électrique,* dans les expériences de M. Warren de la Rue (*Annales de Chim. et de Phys.,* t. XXIV, p. 433 et suivantes), sont imitées par nos projections de colonnes d'eau ou d'air sur une couche de matière pulvérulente plus ou moins humide. Ainsi les *fig.* 5, *c*, *c*, p. 442, et *fig.* 5, *a*, *n*P, N, p. 444, ont pour correspondantes nos figures obtenues en soufflant une colonne liquide dans le plan même de projection avec des tubes dont le diamètre varie de $0^m,001$ à $0^m,006$. On imite aussi par ce moyen les aigrettes et pinceaux lumineux des *fig.* 15 et 16, p. 458 et 459.

7° Parmi les résultats remarquables obtenus par M. G. Planté, au moyen de ses accumulateurs et de sa machine rhéostatique, il en est un certain nombre qu'on peut imiter assez bien par nos procédés hydrodynamiques.

Ainsi, par le *soufflé* d'un courant d'air sur le dépôt de minium, à l'aide d'un tube de verre très effilé, on imite les effets de *gravure par l'électricité* (1).

Les *perforations cratériformes* (2) sont figurées par nos

---

(1) *Recherches sur l'Électricité*, par G. Planté, t. I, p. 177.
(2) *Ibid.*, p. 174.

aspirés et nos *soufflés* à la pipette, sur une couche de minium à demi desséchée.

L'*éclair en chapelet,* signalé par M. Planté [1], peut être facilement imité en transportant le tube à eau rapidement au-dessus de la plaque de minium, de manière que les gouttes s'écoulent successivement et s'étalent sur le dépôt pulvérulent, comme dans l'expérience de la décharge intermittente.

M. Planté a comparé certains autres effets, qu'il obtient avec ses appareils, à divers phénomènes naturels. Quoique nos figures sur minium, produites par des courants liquides ou gazeux, aspirés ou soufflés, présentent des rapports de forme assez visibles avec les résultats qu'il a fait connaître, néanmoins je ne continuerai pas l'analogie jusqu'à assimiler les figures hydrodynamiques aux trombes, aux aurores polaires et même aux queues de comètes, bien que les ressemblances de forme soient parfois saisissantes. J'estime qu'à cet égard il convient de rester dans une prudente réserve.

Figures en formes ou de plumes *ou de* palmes, *obtenues par voie hydrodynamique.* — Un effet dont je ne vois pas d'analogue parmi ceux que l'on obtient avec l'électricité est celui que je produis de la manière suivante.

Sur une couche de minium *assez épaisse* et *presque sèche,* on souffle vivement, par un tube ($0^m,004$ à $0^m,006$ de diamètre) tenu perpendiculairement à la plaque ou légèrement incliné et transporté lentement au-dessus des diverses régions présentant le degré d'humidité convenable. On obtient ainsi, non plus un sillon uniforme, mais des filets nombreux, recourbés en sens inverse de chaque côté du sillon; ce qui donne aux figures l'aspect de véritables *plumes* ou mieux de *palmes* cachemire, avec relief, affec-

---

[1] *Recherches sur l'Électricité,* par G. Planté, t. I, p. 200.

tant parfois des dispositions assez symétriques et d'un bel effet.

Projections. — Toutes les figures dont il vient d'être question peuvent, ainsi que celles des imitations d'anneaux de Nobili, être projetées agrandies, devant un auditoire, au moyen de l'appareil de M. Duboscq; soit quand elles sont déjà fixées sur la plaque de verre, soit au moment même où on les produit. Dans ce dernier cas, on a une série d'expériences extemporanées d'un grand attrait.

En résumé, nos expériences comparatives multipliées prouvent que l'on peut, à l'aide de courants liquides ou gazeux, *soufflés* ou *aspirés,* imiter les fantômes magnétiques des courants électriques et des aimants, les stratifications de la lumière électrique, les diverses formes et les principaux effets de la décharge électrique. Enfin l'imitation des figures de Lichtenberg conduit à cette conséquence importante et nouvelle, que l'*aspiré* correspond à l'*électricité positive* et le *soufflé* à l'*électricité négative.*

L'ACIDE SULFUREUX DANS L'ATMOSPHÈRE DE LILLE;

PAR M. A. LADUREAU,

Directeur du Laboratoire de l'État et de la Station agronomique du Nord.

L'air que nous respirons est composé, comme chacun le sait, de 79 parties d'azote et de 21 parties d'oxygène.

Les études et analyses faites par un grand nombre de savants, sur la composition de l'atmosphère, démontrent que cette composition est à peu près constante, quel que soit le lieu où l'air est prélevé et quelle que soit son altitude. On a, en outre, reconnu dans ce fluide la présence constante d'une petite quantité d'acide carbonique, due à

la respiration des plantes et des animaux. Dans certains cas, on y a trouvé soit des vapeurs nitreuses, soit des gaz ammoniacaux, en proportions extrêmement faibles ; mais nous n'avons jamais appris que l'on y ait déterminé et surtout dosé l'acide sulfureux. Cependant ce gaz s'y rencontre d'une manière notable dans l'atmosphère de certaines grandes villes, et en particulier de celle que nous habitons. C'est sur ce fait intéressant que nous voulons appeler aujourd'hui l'attention.

Frappé de la rapidité avec laquelle le papier bleu de tournesol vire au rouge, lorsqu'on l'abandonne quelque temps à l'air, ayant remarqué d'autre part que souvent l'air que l'on respire à Lille laisse dans l'arrière-bouche le goût particulier bien connu des chimistes, qui caractérise la présence de l'acide sulfureux, nous avons voulu voir si réellement ce gaz existait d'une manière notable dans l'air de Lille, et nous avons institué, pour nous en assurer, une longue série d'expériences dont voici la description et les résultats.

Nous avons installé, au milieu d'une grande cour et d'un jardin situés à l'intérieur de la ville, un appareil composé d'un aspirateur de 10^{lit} de capacité réuni par un tube en caoutchouc avec des tubes en U renfermant : le premier de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique pur et préalablement bouilli, le deuxième des fragments de potasse caustique pure soigneusement analysée et ne renfermant ni sulfates, ni sulfites ; puis un tube à trois boules de Liebig renfermant une dissolution de la même potasse caustique, destiné à retenir les dernières traces d'acide sulfureux qui n'auraient pas été enlevées par le tube précédent. C'est ce dernier tube à boules qui était mis en communication directe avec l'aspirateur ; l'air aspiré devait donc traverser tout l'appareil avant d'arriver à l'aspirateur.

Dans le premier tube à ponce sulfurique, il se dépouil-

lait de la vapeur d'eau, et les gaz ammoniacaux, sulfites et sulfures, y étaient décomposés, l'ammoniaque étant absorbée et les gaz sulfureux mis en liberté. Ceux-ci, de même que ceux qui existaient à l'état libre dans l'air, venaient se combiner à la potasse caustique des deux derniers tubes et s'y transformaient en sulfites et sulfures.

La quantité d'air qui traversa cet appareil fut notée avec soin, l'expérience fut prolongée durant plusieurs mois et ne fut arrêtée que lorsque plusieurs centaines de mètres cubes eurent été ainsi analysés.

Nous avons alors repris les tubes à potasse, dissous celle-ci, oxydé les sulfites et sulfures de manière à les transformer en sulfates, puis nous avons déterminé la quantité d'acide sulfurique formé et par suite celle de l'acide sulfureux absorbé, au moyen du procédé si exact de la précipitation, à l'état de sulfate de baryte.

Nous avons reconnu ainsi que l'air absorbé durant notre expérience renfermait $0^{cc},18$ d'acide sulfureux par hectolitre ou $1^{cc},8$ par mètre cube.

Voulant voir alors si cette proportion était constante ou variable suivant l'état de l'atmosphère, nous avons fait marcher l'appareil de nouveau durant un certain nombre de jours, pendant lesquels l'atmosphère était calme et le vent très faible. Nous avons déterminé ensuite la quantité d'acide sulfureux absorbé, et l'avons trouvée égale à $2^{cc},2$, proportion un peu plus forte que la moyenne obtenue précédemment.

Mais par contre, lorsque nous avons recommencé cet essai en n'absorbant l'air que les jours où l'atmosphère était assez agitée et le vent violent, nous avons reconnu que la quantité d'acide sulfureux que l'on y trouvait s'abaissait à $1^{cc},4$ par mètre cube.

Ceci s'explique facilement lorsque l'on réfléchit que le gaz acide sulfureux, en vertu de sa densité assez considérable, tend à retomber à la partie inférieure des lieux où

il est produit; il s'y accumule, les jours où l'atmosphère est calme, en plus grande proportion que lorsque le vent a mélangé les couches d'air supérieures et inférieures.

Nous avions un autre moyen de reconnaître la présence, dans notre air, des gaz sulfureux et autres dérivés du soufre. Ces gaz sont tous très solubles dans l'eau, et l'examen de l'eau de pluie recueillie dans des vases en grès ou en verre, en s'entourant de toutes les précautions nécessaires, devait confirmer les résultats obtenus par l'analyse directe de l'air : c'est ce que l'expérience a démontré. Nous avons, en effet, trouvé dans l'eau de pluie une quantité d'acides sulfureux, sulfhydrique et sulfurique qui, transformée en acide sulfurique, correspondait à $0^{gr},022$ par litre ou $2^{gr},2$ par hectolitre.

Cette proportion est extrêmement élevée. On ne l'a peut-être jamais signalée, et nous n'avons cru à sa réalité qu'après avoir fait un certain nombre d'analyses d'eaux de pluies récoltées à différentes époques. Certes, on ne trouverait pas dans l'atmosphère de Lille une quantité aussi considérable de gaz sulfureux si, aux causes que nous avons énumérées plus haut, ne venait s'ajouter la présence, dans l'enceinte de la ville, de plusieurs manufactures de produits chimiques, et entre autres d'une fabrique de bleu d'outremer artificiel, qui dégagent constamment dans l'air des torrents d'acide sulfureux.

Les inconvénients de cette situation se font sentir chaque jour, d'abord au point de vue de la santé : on a de fréquents enrouements à Lille, le larynx y est souvent irrité, et nous croyons qu'il faut attribuer à la présence de l'acide sulfureux, dans l'air que nous respirons, une grande part des maladies de gorge, irritations locales, bronchites, etc., qui atteignent si fréquemment nos concitoyens. Les chanteurs et acteurs qui fréquentent notre théâtre s'en aperçoivent bien, et observent que leur voix diminue et s'altère lorsqu'ils font à Lille un trop long séjour. Au point de

vue de l'économie domestique, nos ménagères se plaignent avec raison de la rapidité avec laquelle les objets et instruments métalliques se noircissent, les rideaux et tentures des maisons se brûlent et se détruisent, les couleurs délicates sont attaquées, etc. Nos toitures en zinc, nos plombières se trouent rapidement et exigent de continuelles réparations.

Tous ces inconvénients, et bien d'autres que nous pourrions citer, trouvent peut-être une compensation dans l'assainissement que ces gaz acides produisent, en détruisant une partie des miasmes qui existent toujours en si grande quantité dans l'atmosphère des grandes villes, et surtout des villes industrielles où la population est entassée dans un espace relativement restreint. On a remarqué, en effet, que dans les moments d'épidémie, soit de choléra, soit de fièvre typhoïde, la ville de Lille conservait un état sanitaire satisfaisant, et que le nombre des victimes y était beaucoup moins élevé que dans d'autres villes, paraissant cependant plus saines et moins exposées à la contagion. Le climat de Lille est en effet très humide et malsain ; la ville est bâtie sur d'anciens marécages : son nom l'indique du reste ; il y pleut constamment, le sol est toujours gorgé d'eau, il est rare d'y voir le pavé sec.

Dans ces conditions, il semble que les maladies épidémiques doivent y sévir avec intensité quand elles se sont déclarées, et nous savons qu'il n'en est rien heureusement. Nous pensons qu'on doit attribuer à l'acide sulfureux, à ce grand destructeur de germes, à cet antiseptique puissant, l'action préservatrice que nous signalons, et nous fondons cette opinion sur des faits d'observation bien établis : durant la terrible épidémie de choléra qui a sévi il y a quinze ans, et qui a fait tant de victimes en France, la ville d'Amiens a été une des plus éprouvées, elle a été décimée. Or elle se trouve dans une situation de sol et de climat très analogue à celle de notre ville ; mais on a

remarqué qu'aucun des ouvriers qui travaillaient dans les usines de produits chimiques où se dégageait de l'acide sulfureux, telles que l'usine Kuhlmann, ni aucune des familles habitant le voisinage direct de ces usines, ne furent atteints par la maladie. On a fait les mêmes observations à Lille.

Concluons donc en disant que, si l'acide sulfureux est un gaz fort désagréable à respirer, qui présente beaucoup d'inconvénients divers, il rend cependant des services qui doivent nous rendre indulgents envers lui. Nous voudrions cependant que désormais on ne permît plus l'accès des villes aux usines qui en produisent constamment des quantités considérables.

REPRODUCTION, PAR VOIE IGNÉE, D'UN CERTAIN NOMBRE D'ESPÈCES MINÉRALES APPARTENANT AUX FAMILLES DES SILICATES, DES TITANATES ET DES CARBONATES;

PAR M. L. BOURGEOIS.

INTRODUCTION.

La plus grande partie de mes recherches a eu pour objet de compléter la série des silicates anhydres reproduits par MM. Fouqué et Michel Lévy. J'ai appliqué la méthode de fusion ignée sans intervention d'aucun fondant à la cristallisation de divers silicates naturels, particulièrement de ceux qui contiennent de la chaux parmi leurs bases, et je suis arrivé à préparer des échantillons assez nets pour pouvoir déterminer leurs formes, leurs compositions et leurs propriétés optiques. J'ai pu établir l'assimilation des minéraux artificiels avec ceux de la nature, ou, au contraire, faire ressortir rigoureusement les différences qui les séparent. Mes recherches ont porté spécialement sur quelques-uns des minéraux qui se rencontrent dans certains nodules volcaniques; elles ont eu pour but de déterminer si la voie de fusion purement ignée avait pris part à leur formation, ou bien si l'intervention d'une matière volatile n'avait pas, en modifiant les affinités des substances réagissantes, concouru à la production de types impossibles à réaliser autrement.

Un Chapitre spécial a été consacré à la cristallisation des carbonates par voie ignée. On sait que ces minéraux se décomposent sous l'action de la chaleur, et l'on a cru longtemps que, pour les faire cristalliser à haute température,

l'influence d'une forte pression était nécessaire. Tout le monde connaît les mémorables expériences à l'aide desquelles James Hall est arrivé à produire du carbonate de chaux cristallisé. La présence d'une atmosphère d'acide carbonique semblait en tous cas absolument indispensable pour atteindre ce but : en dehors de ces conditions, la voie humide à basse température paraissait être le moyen exclusif pour y arriver.

La méthode que j'ai inaugurée m'a permis d'obtenir, à la pression ordinaire et à la température du rouge naissant, la calcite, la strontianite et la withérite. Les cristaux obtenus sont parfaitement nets, et les conditions dans lesquelles ils prennent naissance, au sein d'un fondant, sont entièrement imprévues. L'expérience montre ainsi que des corps aisément dissociables peuvent, par des artifices de ce genre, conserver l'intégrité de leur constitution chimique et de leur édifice cristallin ; mes essais paraissent, par conséquent, jeter un jour nouveau sur les conditions de gisement d'un certain nombre de minéraux de cette catégorie et sur les circonstances qui, dans la nature, ont pu présider à leur naissance.

Lorsque j'ai commencé mes recherches, les minéraux reproduits dans les conditions précitées étaient les suivants ([1]) : oligoclase, labrador, anorthite, leucite, néphéline, augite, enstatite, hypersthène, olivine, magnétite, oligiste, picotite, grenat mélanite, mélilite.

Les minéraux pour lesquels j'ai cherché à mettre en œuvre des procédés synthétiques semblables se rapportent à un certain nombre d'espèces que la nature présente plutôt à l'état accidentel et qui paraissent avoir pris naissance par suite de l'introduction d'un bloc calcaire dans une roche volcanique au moment même de l'éruption. On peut

---

([1]) *Synthèse des Minéraux et des Roches*, p. 47-78. Paris, G. Masson, 1882.

citer parmi les corps qui appartiennent à ces gisements : la wollastonite, la mélilite (ou humboldtilite), la méionite, le grenat, l'idocrase, le pyroxène. Mettant donc en œuvre, pour des mélanges chimiques ayant la composition des minéraux en question, la méthode de fusion ignée suivie de recuit à une température convenable, j'ai obtenu des culots constitués par la juxtaposition intime d'éléments cristallins, le plus souvent sans matière vitreuse interposée, et ne présentant que rarement des cristaux en saillie. Dans ces conditions, la détermination des espèces se fonde surtout sur la composition et sur l'examen des caractères optiques.

Dans cette série d'expériences, j'ai adopté le même dispositif que MM. Fouqué et Michel Lévy, savoir, la fusion dans un creuset de platine au moyen du four de Forquignon et Leclerc. Les culots ont été taillés en plaques minces de l'épaisseur qu'on donne habituellement aux roches naturelles destinées à l'examen microscopique [1]. On peut alors spécifier les minéraux composants, en considérant à la fois la résistance aux agents chimiques, la forme des sections, le dichroïsme, les angles d'extinction en lumière polarisée parallèle, par rapport aux directions d'allongement ou de clivage, enfin l'aspect des phénomènes offerts en lumière convergente.

Ce dernier procédé, dont l'application au microscope est récente, rend les plus grands services en ce genre de recherches et permet souvent d'éviter certaines erreurs de détermination ; c'est pourquoi les minéralogistes et les pétrographes en font, depuis un petit nombre d'années, un usage continuel.

Pour faire agir la lumière polarisée convergente, je me

---

[1] Cette épaisseur est de $0^{mm},015$ environ. Il importe que toutes les plaques aient sensiblement la même épaisseur, afin que la même substance offre toujours des nuances de polarisation comparables.

suis servi de préférence du dispositif de M. le professeur von Lasaulx [1], qui consiste simplement à retirer l'oculaire. Vu le peu d'épaisseur des lamelles et l'exiguïté des cristaux dont je disposais, l'introduction d'une lentille additionnelle eût été impraticable. L'avantage du procédé suivi résulte de ce qu'on peut n'admettre dans l'œil que les rayons passant par un espace très restreint du champ, tandis que l'autre procédé recueille des rayons périphériques. On voit alors l'image caractéristique se produire très réduite, mais d'une admirable netteté, dans la petite ouverture formée par l'objectif. Je l'ai observée encore avec des cristaux dont les sections ne dépassaient pas $0^{mm},01$.

Tel a été l'objet de la partie la plus étendue de ce Mémoire. J'ai introduit en outre des études synthétiques sur les carbonates, la relation de quelques autres expériences dans lesquelles j'ai fait intervenir un fondant étranger. Cette méthode, connue depuis longtemps et qui a déjà donné de si bons résultats à un grand nombre d'expérimentateurs, m'a permis de préparer certains types minéraux qu'un lavage isole du fondant employé, et qui peuvent dès lors se prêter à l'analyse chimique et aux mesures goniométriques.

Mon travail se recommande donc, non par l'invention de nouvelles méthodes d'étude, mais par l'application raisonnée des procédés connus à des questions restées sans solution et dont quelques-unes même semblaient défier les efforts des expérimentateurs.

Je ne saurais entreprendre la description de ces divers essais, sans renouveler à M. le professeur Fouqué et à M. Michel Lévy, directeur adjoint du laboratoire, l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour les précieux encouragements et les excellents conseils qu'ils ont bien voulu me prodiguer.

---

[1] *Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Pal.*, p. 377; 1873.

La première Partie de ce Travail sera consacrée à la reproduction de divers silicates; la seconde traitera des titanates et silicotitanates; enfin, les expériences synthétiques sur la série des carbonates trouveront leur place à la fin de ce Mémoire.

PREMIÈRE PARTIE.

SILICATES.

BISILICATE DE CHAUX.

Cette substance, chimiquement identique avec la wollastonite CaO, SiO^2, a été, vu la grande affinité de ses deux éléments constituants, fréquemment signalée comme reproduite accidentellement. Les observations de ce genre, qui se trouvent surtout réunies dans le Traité de Gurlt [1], montrent qu'il s'est produit des échantillons mesurables de ce minéral dans les scories de divers hauts-fourneaux, notamment à Jennbach (Tyrol), Olsberg (Westphalie), Tannendorf, près Culmbach, Gammelbola (Westmoreland). La dureté et le poids spécifique sont normaux; l'analyse chimique montre que, malgré la présence de quelques éléments accessoires en petite quantité provenant sans doute d'inclusions, les rapports normaux 1 : 2 de l'oxygène dans la base et dans l'acide sont conservés. Cependant, il importe de remarquer que, d'après les descriptions, le faciès habituel et l'allongement favori de la wollastonite naturelle ne se retrouvent pas dans ces cristaux, quoique les faces observées puissent s'accommoder des rapports fonda-

---

[1] *Die künstlich pyrogenneten Mineralien*, p. 69. Freiberg, J.-G. Engelhardt, 1857.

mentaux des axes cristallographiques du minéral; les clivages sont anormaux. En effet, dans le bisilicate de chaux des hauts-fourneaux, on n'observe que les faces m (110) et $d^{\frac{1}{2}}$ (111), très peu importantes dans celui de la nature.

On a mm (en avant) $= 87^\circ$ comme dans le pyroxène. Les échantillons de Gammelbola offrent un prisme de 124°, sans doute h^3 (210), qui se rapproche de celui de l'amphibole. Le seul clivage signalé est m (comme dans le pyroxène), tandis que p (001) et h^1 (100) font défaut. Il serait très intéressant d'avoir quelques données optiques sur ces cristaux qui, on le voit par ce qui précède, ne sont pas cristallographiquement de la wollastonite, mais plutôt du pyroxène calcique.

Je montrerai, quelques pages plus loin, que le même pyroxène constitue une petite partie des microlithes du verre dévitrifié; j'entends parler des verres fins ne renfermant ni magnésie ni alumine, et dans lesquels ni le diopside, ni les feldspaths tricliniques ne peuvent prendre naissance.

On possède sur ce point une observation de M. Vélain [1] qui signale la wollastonite au nombre des éléments constituants des scories provenant des gerbes de foin incendiées.

M. Lechartier [2] a reproduit le bisilicate de chaux cristallisé par fusion de ses éléments, au sein du chlorure de calcium. Nous reviendrons plus loin sur certains caractères de la wollastonite de M. Lechartier.

Désireux de vérifier si le bisilicate de chaux se laisse reproduire avec tous ses caractères spécifiques par fusion ignée, sans addition d'aucune matière étrangère, sous la

---

(1) *Bull. Soc. min.*, t. I, p. 113; 1878.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. LXVII, p. 41; 1868.

pression ordinaire, et cherchant à expliquer la genèse de ce corps dans les nodules volcaniques, j'ai soumis à la fusion un mélange de silice et de chaux à équivalents égaux. Une température très élevée est nécessaire pour que la combinaison chimique puisse s'opérer complètement (surtout si la silice est employée à l'état de quartz). Il faut le rouge blanc soutenu (dispositif n° 1 de MM. Fouqué et Michel Lévy) pendant dix minutes; on produit ainsi un verre incolore parfaitement limpide qui, soumis au recuit, donne naissance à la cristallisation en masse. Si l'on réchauffe progressivement le culot vitreux, de manière que la température approche du point de fusion, on voit apparaître sur les parois du creuset une houppe de fibres radiées qui, en quelques secondes, envahissent la masse jusqu'au centre, absolument comme dans la prise en masse de certaines dissolutions sursaturées. Ces cristaux rudimentaires se développent avec un énorme dégagement de chaleur; on les voit au moment de leur formation se détacher en rouge blanc éblouissant sur le fond rouge-cerise du creuset. La solidification de la masse s'accompagne d'une dilatation assez considérable pour que, dans plusieurs expériences, j'aie vu un champignon se former au milieu du creuset, et même parfois celui-ci se fendre sous l'effort mécanique auquel il était soumis.

Pour préparer un culot bien cristallisé, il convient de prolonger le recuit pendant deux jours, le creuset étant enfoncé dans le fourneau découvert (dispositif n° 2); la masse présente alors à l'œil nu une structure franchement cristalline : on aperçoit déjà nettement des aiguilles longues de 2^{mm} à 3^{mm} et larges de $0^{mm},1$ environ. Réduite en lame mince et examinée au microscope, la substance se montre incolore, transparente, formée d'une seule espèce de cristaux juxtaposés en plages granitoïdes sans interposition d'aucune matière étrangère; on aperçoit de grands prismes très allongés à terminaison généralement rectan-

gulaire. Entre les nicols croisés, les teintes de polarisation sont très vives. Les angles d'extinction ne dépassent jamais 4° par rapport à la direction de l'allongement des sections; plusieurs cristaux sont formés de deux parties maclées, la face de jonction étant parallèle aux arêtes longitudinales. Dans certains échantillons, cette macle se répète à la façon de celle des feldspaths tricliniques, et les bandes hémitropes peuvent être assez multipliées pour donner au cristal un aspect fibreux. J'ai fréquemment observé des plages formées de la juxtaposition d'une foule de très petites sections orientées de la même façon, se colorant de même et s'éteignant ensemble. Les caractères cités jusqu'à présent sont bien conformes à ceux que présente dans ses sections la wollastonite naturelle.

Mais l'examen de la substance entre les nicols croisés en lumière convergente met en évidence un fait imprévu et digne d'intérêt. On voit en effet que les sections constamment éteintes et celles qui ne présentent qu'une légère teinte bleuâtre offrent une *croix noire* qui se disloque à peine par la rotation de la plaque et qu'entourent des *anneaux circulaires*. Ces derniers peuvent encore être suivis sur des plages vivement colorées; dans celles-ci, par la rotation de la plaque, on voit les ombres noires rectangulaires se déplacer parallèlement à elles-mêmes, comme dans les cristaux uniaxes; ajoutons que l'interposition d'un mica quart d'onde accuse un caractère *positif*.

On sait, d'autre part, que toutes les variétés de wollastonite naturelle [1] possèdent des propriétés optiques différentes de celles du produit ci-dessus. La wollastonite affecte en effet la forme de prismes clinorhombiques, allongés suivant l'axe de symétrie, arête de la zone ph^1 (001) (100). Les axes optiques s'ouvrent dans le plan de symétrie g^1

[1] J'ai vérifié le fait sur les cristaux de Pargas (Finlande), sur ceux des gneiss amphiboliques à pyroxène de Roguédas, près Vannes, sur ceux des nodules de Santorin.

(010), sous un angle assez écarté ($2E = 70°40'$ rouge). Leur bissectrice aiguë est négative, située dans l'angle obtus $ph^1 = 110°12'$; elle fait un angle de 78° avec p. Il n'y a donc pas identité entre le bisilicate de chaux obtenu par voie ignée sans fondant et la wollastonite.

La densité du produit artificiel est un peu plus faible que pour cette dernière, soit 2,7 environ au lieu de 2,8. La composition est évidemment la même, CaO, SiO^2, puisque aucune matière vitreuse, aucune autre espèce cristalline ne s'y trouve mélangée. Le produit artificiel est sensiblement plus attaquable que la wollastonite par les acides, même étendus. De plus, la silice, résidu de l'attaque, forme une véritable gelée, si l'on opère avec la première substance, tandis qu'elle est moins limpide, plus cohérente, et conserve la forme des cristaux, si l'on est parti de la wollastonite.

Les faits observés semblent donc démontrer qu'on est en présence d'un cas de dimorphisme; il faut admettre que les cristaux artificiels composant le culot sont bien clinorhombiques, allongés suivant l'arête ph^1, maclés suivant une face de cette zone (sans doute p) comme la wollastonite naturelle, mais les axes optiques sont extrêmement rapprochés et coordonnés autour de la direction d'allongement ph^1.

Je dois ajouter que j'ai constaté les mêmes caractères sur des plaques taillées dans un culot de bisilicate de chaux cristallisé, que M. G. Wyrouboff a bien voulu me confier; cette substance avait été préparée par lui, il y a quelques années, suivant le procédé indiqué plus haut; mais l'examen optique n'avait pas été fait.

Il n'est pas possible d'expliquer raisonnablement l'anomalie optique que j'ai signalée en faisant intervenir des pressions inégales, développées dans la masse au moment de sa solidification, puisque j'ai reconnu la généralité de cette anomalie.

D'autre part, j'avais pensé qu'on se trouve peut-être en présence d'un fait de déformation permanente de l'ellipsoïde d'élasticité optique, analogue à ceux dont M. Des Cloizeaux a montré l'existence dans l'orthose. J'ai dû abandonner cette manière de voir; car, après avoir taillé une plaque de wollastonite de Pargas perpendiculairement à la bissectrice, mesuré l'angle des axes optiques et exposé la plaque pendant deux heures à une température très voisine de la fusion, je n'ai pu constater la moindre variation dans l'écartement des axes.

J'ai rapporté plus haut les expériences de M. Lechartier qui, par fusion de la silice et de la chaux à équivalents égaux dans le chlorure de calcium, a obtenu du bisilicate de chaux cristallisé.

Les échantillons que possède l'École des Mines se présentent sous la forme d'un sable cristallin dont les grains mesurent $0^{mm},5$ environ. La plupart sont brisés, de telle sorte qu'il est difficile de mesurer les incidences des faces qui limitent les cristaux; on aperçoit cependant quelques prismes allongés à terminaison rectangulaire. L'action sur la lumière polarisée est très vive : les couleurs sont bien celles que prendraient des fragments de wollastonite d'égale dimension. Mais, à l'aide de la lumière convergente, j'ai pu reconnaître que tous les grains donnant des images présentent exclusivement celles qui sont caractéristiques de la double réfraction *uniaxe positive*.

J'ai répété l'expérience de M. Lechartier, et j'ai pu me convaincre que, pour obtenir des échantillons semblables aux siens, il n'est pas nécessaire de pousser bien haut la température. On peut opérer dans un petit creuset de platine chauffé par un bec de Bunsen : on commence par fondre le chlorure de calcium, puis on projette le carbonate de chaux par petites portions. Une vive effervescence se manifeste; lorsque tout ce sel a été introduit, le mélange forme un liquide parfaitement limpide. On ajoute alors la

silice en quantité équivalente; celle-ci se dissout entièrement et la masse redevient limpide. Il suffit de réchauffer pendant quelques minutes à une température un peu supérieure au point de solidification, c'est-à-dire au rouge naissant, pour voir se former de nombreuses paillettes cristallines.

Pour les isoler, on traite le tout par l'eau qui entraîne le chlorure de calcium et l'on recueille des cristaux extrêmement minces, en forme de rectangles très allongés, clivables suivant leur aplatissement. Le produit ainsi obtenu, à une température relativement basse, est de tous points semblable à celui de M. Lechartier : ses extinctions sont longitudinales, ses teintes de polarisation très vives. Il est très attaquable par les acides avec formation de gelée, tandis que la wollastonite naturelle est plus résistante et fournit une silice assez cohérente.

N'ayant pu, sur les cristaux extraits par lessivage, constater la position et l'écartement des axes optiques, et les cristaux étant malheureusement trop feuilletés pour se prêter à des mesures goniométriques, j'ai fait tailler en plaque mince le culot formé en grande partie de chlorure de calcium, de manière à obtenir des sections transversales. J'ai pu voir ainsi que celles qui demeurent constamment éteintes, ou à peu près, offrent le phénomène de la croix et des anneaux circulaires avec caractère positif : la forme de ces sections est le parallélogramme.

Il me reste à rapprocher des expériences précédentes les données fournies par l'examen des verres dévitrifiés. Les verres communs, comme le verre à bouteilles, renfermant de la magnésie en outre de la chaux, donnent, comme on sait, des diopsides plus ou moins sodifères; tandis que les verres composés seulement de silice, de chaux et de soude se dévitrifient plus difficilement et donnent toujours des produits cristallins moins parfaits. J'ai soumis à l'examen optique des masses cristallines provenant de la verrerie

d'Épinac et de la manufacture de glaces de Saint-Gobain : dans une matière vitreuse plus ou moins abondante, se distinguent deux substances différentes. La plus répandue de beaucoup forme des microlithes fibreux, souvent un peu curvilignes, non maclés, agissant sur la lumière polarisée plus vivement que l'anorthite et moins vivement que le bisilicate de chaux pur. Les extinctions vont jusqu'à 38°. En lumière convergente, on voit deux axes optiques très écartés transversalement. L'autre série de microlithes offre des extinctions ne dépassant pas 4°, avec macles longitudinales. Les nuances de polarisation sont plus vives que précédemment; la double réfraction est uniaxe positive. Ces divers caractères permettent de reconnaître le bisilicate de chaux dont je me suis occupé; l'action des acides montre que le second produit est beaucoup plus attaquable que le premier; celui-ci renferme, comme on peut le voir par des procédés microchimiques, à la fois la chaux et la soude parmi ses éléments.

Les diverses observations qui viennent d'être rapportées m'autorisent à conclure que la wollastonite n'a pas été reproduite artificiellement avec l'ensemble des caractères qu'elle présente dans la nature; les conditions qui président à sa formation dans les gisements de ce minéral ne se trouvant pas réalisées, le bisilicate de chaux revêt un état dimorphe caractérisé par la double réfraction uniaxe, par la moindre densité, par la moindre résistance aux acides.

BISILICATE DE STRONTIANE.

On prépare de la même manière un bisilicate de strontiane SrO, SiO^2, par la fusion simultanée de ses éléments. Le produit, moins fusible que le précédent, est incolore, transparent en lame mince et d'un aspect fibreux. Comme le bisilicate de chaux, celui de strontiane offre des teintes vives de polarisation avec extinction suivant la direction des fibres. Les sections constamment éteintes montrent ici

des formes un peu allongées ; si on leur applique la lumière convergente, on voit apparaître une croix à dislocation très sensible. Le plan des axes optiques est parallèle à la direction d'allongement des sections, et le caractère de la double réfraction est encore positif.

BISILICATE DE BARYTE.

Obtenu de la même manière que les substances dont j'ai déjà parlé, le bisilicate de baryte se montre très peu fusible. Le recuit est assez difficile, la masse cristalline est formée de plages granitoïdes polarisant bien plus faiblement que les bisilicates calcique et strontianique. Ces plages offrent une série de fins clivages parallèlement auxquels ont lieu les extinctions. Certains échantillons montrent un quadrillage comparable à celui du microcline, et j'ai pu vérifier en lumière convergente que les axes optiques sont moyennement écartés.

BISILICATE DE PLOMB.

Je n'ai pu, en recuisant un mélange d'équivalents égaux de silice et d'oxyde de plomb, obtenir un culot formé, comme précédemment, d'une seule sorte de cristaux sans interposition de matière vitreuse. Il est même difficile d'obtenir un verre homogène, parce que la silice surnage toujours et se trouve ainsi soustraite à l'action de l'oxyde de plomb. Je puis dire seulement que, par un recuit au-dessous du rouge sombre, il se forme de fins microlithes à extinction longitudinale et polarisation faible. Cette substance est très attaquable par l'acide nitrique ; l'interposition d'une lame de quartz fait voir que le plus petit axe d'élasticité optique est dirigé suivant sa longueur.

MÉIONITE.

La famille des wernérites, à laquelle appartient la méionite, n'a pas été jusqu'ici reproduite artificiellement. On doit à MM. Fouqué et Michel Lévy cette expérience, qu'une association de wernérite et d'amphibole hornblende, se transforme par fusion et recuit en une association de labrador et d'augite en microlithes (labradorite augitique).

Malgré ce résultat négatif qui tend à prouver que le groupe des wernérites, parallèle à celui des feldspaths, est moins stable que celui-ci, lorsqu'on opère par voie de fusion ignée, je me suis efforcé de reproduire la méionite, minéral dont la composition peut s'exprimer sensiblement par la formule

$$5\,CaO, NaO, 4\,Al^2O^3, 9\,SiO^2,$$

où les rapports d'oxygène, dans les protoxydes, le sesquioxyde et la silice, sont 1 : 2 : 3. La fusion d'un mélange chimique ayant la composition indiquée ci-dessus se fait aisément au rouge vif (dispositif n° 3) et la cristallisation a lieu à une température un peu inférieure. Au microscope, la masse, presque entièrement cristallisée après un recuit de vingt-quatre heures, se montre transparente, incolore, composée d'arborisations hexagonales, d'étoiles à six branches également inclinées les unes sur les autres, de lamelles offrant un quadrillage à angle droit; en quelques points se voient des sphérolithes formés de microlithes distincts. En lumière polarisée, les nuances sont vives, les extinctions se font suivant la direction des stries du réseau ou suivant l'axe d'une des branches des étoiles; les sphérolithes présentent une croix noire. La lumière convergente, appliquée aux sections constamment éteintes dont les formes sont assez peu distinctes, permet de voir la croix et les anneaux circulaires avec caractère *positif*. Le produit obtenu, qui possède

la composition de la méionite et comme elle fait gelée aux acides, en diffère cependant par le caractère de la double réfraction.

On voit que, dans ces expériences, il n'y a pas identité entre le produit artificiel et celui de la nature; il semble que des conditions mal connues soient venues s'ajouter à l'action de la chaleur dans la formation du minéral. Telle est du moins la conclusion qui résulte des essais ci-dessus décrits que j'ai répétés plusieurs fois. Je citerai cependant plus loin une expérience où la méionite paraît avoir pris naissance par réaction du calcaire sur une lave fondue comme dans la nature.

Si l'on opère de même avec le mélange

$$6\,CaO, 4\,Al^2O^3, 9\,SiO^2,$$

dont la composition est celle d'une méionite purement calcique, on trouve que la cristallisation par recuit au rouge se produit plus difficilement que dans le cas où un peu de soude entrait en réaction. On obtient au milieu d'une matière vitreuse des aiguilles transparentes incolores, parfois fibreuses, qui entre les nicols croisés se parent d'assez vives couleurs. Les cristaux en question sont maclés longitudinalement, à la façon des microlithes feldspathiques; les angles d'extinction vont jusqu'à 45°. L'emploi de la lame de quartz permet de s'assurer que, dans les sections, le plus grand axe d'élasticité optique est dirigé tantôt transversalement, tantôt longitudinalement. Ces cristaux sont facilement attaquables aux acides avec production de gelée. L'ensemble des caractères conduit à rapporter l'espèce obtenue à l'anorthite

$$6\,CaO, 4\,Al^2O^3, 9\,SiO^2 = \underbrace{4(CaO, Al^2O^3, 2\,SiO^2)}_{\text{Anorthite.}} + 2\,CaO, SiO^2,$$

remarquable en ce cas seulement par la température relativement basse à laquelle elle s'est produite.

GEHLÉNITE.

Je me suis ensuite occupé de mélanges dont la composition est conforme à celle de la gehlénite. Ce silicate calcaire, un des plus basiques qu'il y ait, puisqu'il ne contient que 30 pour 100 de silice, appartient, comme on sait, au type quadratique et a été plusieurs fois signalé comme artificiellement reproduit dans les scories des hauts-fourneaux. La composition de la gehlénite peut s'exprimer par la formule $3MO, R^2O^3, 2SiO^2$, où MO représente de la chaux jointe à un peu de magnésie, R de l'aluminium avec une petite quantité de fer; les rapports d'oxygène sont 3 : 3 : 4.

J'ai opéré en premier lieu avec le mélange

$$3CaO, Al^2O^3, 2SiO^2,$$

qui représente la gehlénite purement calcique. La matière exige, pour fondre en un verre limpide, la température du rouge blanc et le recuit, effectué à une température un peu inférieure, a fourni en vingt-quatre heures un culot entièrement cristallisé. La substance unique que l'on y rencontre est incolore et transparente, elle montre des formes rectangulaires raccourcies, voisines du carré, avec un clivage parallèle à l'un des côtés. Ces grains cristallins ont, en général, de $0^{mm},01$ à $0^{mm},05$ de diamètre; les sections sont rarement allongées et il y a peu de tendance du produit à affecter la forme d'arborisations cristallitiques. Entre les nicols croisés, on voit des couleurs d'un bleu pâle, s'élevant à peine jusqu'au jaune; les sections constamment éteintes affectent la forme carrée et donnent en lumière convergente une croix noire parfaite, entourée d'anneaux circulaires : le caractère de la double réfraction est négatif. La substance est très aisément attaquable aux acides les plus faibles avec production de gelée.

Dans plusieurs expériences, le culot déjà cristallisé s'est spontanément réduit en poudre par refroidissement en

même temps qu'une vive expansion s'est produite et la taille de la roche en lame mince est devenue impossible. Ce phénomène est bien connu des fabricants de ciments hydrauliques, qui lui donnent le nom de *cendre* et l'évitent avec le plus grand soin ; il a de plus été observé par M. Le Châtelier [1] dans ses essais sur le péridot calcique $2\,CaO, SiO^2$. Il y a alors séparation de la chaux, car la poudre humectée est fortement alcaline au papier de tournesol. Le centre de chaque grain résiste à la décomposition et continue à polariser. Un autre exemple encore plus frappant de pulvérisation spontanée sera donné plus loin.

J'ai encore soumis au même traitement des mélanges de composition

$$\tfrac{5}{2}CaO,\ \tfrac{1}{2}MgO,\ \tfrac{7}{8}Al^2O^3,\ \tfrac{1}{8}Fe^2O^3,\ 2\,SiO^2$$

et

$$\tfrac{5}{2}CaO,\ \tfrac{1}{2}MgO,\ \tfrac{9}{10}Al^2O^3,\ \tfrac{1}{10}Fe^2O^3,\ 2\,SiO^2$$

chimiquement identiques aux échantillons naturels de gehlénite. Ces culots se sont montrés plus fusibles, colorés en brun jaune pâle ; je n'ai jamais observé de pulvérisation au moment du refroidissement. L'aspect au microscope est le même que précédemment, sauf que la couleur propre est légèrement jaunâtre et les nuances de polarisation un peu plus vives (jaune du premier ordre). Les propriétés en lumière convergente sont les mêmes que pour le produit purement alumino-calcique. La matière fait très aisément gelée avec les acides.

Il y a lieu de conclure de ces expériences que la gehlénite appartient à la série des minéraux qui se laissent reproduire par voie ignée sans fondant ; on voit de plus que les alcalis n'entrent pas dans sa constitution.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 867, 1882.

MÉLILITE.

Ce minéral, quadratique comme le précédent, a déjà été fréquemment signalé parmi les produits accidentels des hauts-fourneaux. De plus, les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy montrent que la mélilite est un des corps qui se reproduisent le plus facilement par voie ignée; l'examen de certains culots basiques ne laisse aucun doute sur l'identité des cristaux obtenus avec ceux de la nature.

Ces faits ont trouvé une confirmation dans les récents travaux de M. H. Stelzner [1], qui prouvent que ce minéral est bien plus répandu dans la nature qu'on ne le soupçonnait : un grand nombre d'échantillons basaltiques montrent au microscope des sections rectangulaires allongées, finement striées transversalement; on les avait jusqu'ici prises pour de la néphéline, malgré la forte teneur en chaux de la partie de ces basaltes soluble dans les acides.

Mes expériences n'ont eu d'autre but que d'étudier quelques-unes des variétés de mélilite qu'on peut produire en modifiant certains des éléments de ce minéral, tout en maintenant intacts les rapports d'oxygène 2 : 1 : 3 exprimés par la formule

$$12\,MO, 2\,R^2O^3, 9\,SiO^2.$$

Mes premières observations ont porté sur le mélange

$$12\,CaO, 2\,Al^2O^3, 9\,SiO^2.$$

Il s'est montré peu fusible, a cependant donné un verre limpide, incolore, qui, par recuit, a bientôt cristallisé en masse. Mais la matière présente constamment le phéno-

---

[1] *Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Pal.*, t. I, p. 229 (1882); et Beilage-Band, t. II, p. 369-439.

mène moléculaire dont j'ai déjà parlé : dans toutes mes expériences, au moment du refroidissement, soit brusque, soit progressif, la masse entière s'est spontanément réduite en une poudre blanche ; en même temps, par suite de l'augmentation de volume, j'ai vu plusieurs fois le creuset se fendre sous l'effort exercé.

Une petite partie de la masse échappe cependant à la décomposition : c'est le bord supérieur du culot qui se montre formé de cristaux très arborisés, à polarisation vive, et qu'il m'est difficile de rapporter à une espèce connue. Peut-être est-on en présence du péridot purement calcique de M. Le Châtelier ; les nuances vives de polarisation, ainsi que les indices d'images biaxes, que j'ai observées en lumière convergente, me portent à admettre cette opinion.

Si, dans cet essai, on remplace la moitié de l'alumine par du sesquioxyde de fer, et qu'on prépare un culot de composition

$$12\,CaO,\ Al^2O^3,\ Fe^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

on observe une fusion plus facile, et si on laisse refroidir après recuit de quelques heures, il ne se produit pas de pulvérisation spontanée, en sorte que la taille de la roche s'effectue sans difficulté. La masse se montre formée par des sections raccourcies incolores, à polarisation bleuâtre, à contours mal définis. Ces sections montrent avec une grande netteté, par l'application de la lumière convergente, l'aspect des substances à axes optiques moyennement écartés. On aperçoit de plus dans la masse un minéral en très petites lamelles carrées jaunâtres (peut-être une mélilite ferroso-calcique), ainsi que des paillettes de fer oligiste. Une certaine quantité de matière vitreuse baigne le tout, en sorte que le produit obtenu est loin d'être homogène.

En somme, les deux expériences que je viens de relater tendent à démontrer qu'il n'existe pas de mélilite purement calcique.

J'ai soumis ensuite à la fusion suivie de recuit un mélange ayant la composition d'une mélilite partiellement magnésienne, mais exempte de soude, soit :

$$10\,CaO,\ 2\,MgO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2.$$

La matière s'est montrée assez fusible et par recuit a cristallisé immédiatement. La surface libre du culot faisait pressentir que de beaux cristaux avaient pris naissance; en effet, elle se montrait comme pavée de carrés brillants ayant jusqu'à 1^{mm} de côté, ornés extérieurement de quatre petites pointes en saillie suivant le prolongement des diagonales. Et cependant l'examen optique de la masse m'a convaincu que, malgré un recuit assez prolongé, on n'atteint jamais un état cristallin bien parfait. La substance, unique d'ailleurs, qui prend naissance et dont les formes quadratiques et les propriétés optiques sont bien celles de la mélilite, offre constamment des arborisations très variées; une portion plus ou moins considérable de la masse avait conservé l'état vitreux, ce qui permet de voir les arborisations même en lumière naturelle. Les nuances de polarisation ne dépassent presque jamais le bleu très pâle.

En traitant de même le mélange correspondant où la moitié de l'alumine est remplacée par de l'oxyde de fer, soit

$$10\,CaO,\ 2\,MgO,\ Al^2O^3,\ Fe^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

on forme un verre très fusible que le recuit transforme en une masse cristalline brune formée de grandes arborisations très curieuses, analogues aux précédentes. Les nuances de polarisation sont assez vives. Les cristaux sont entourés par un peu de magma vitreux où se remarquent des cristallites ferrugineux, composés de petits prismes bruns groupés autour d'un centre. Cette dernière substance présente des dimensions trop réduites pour pouvoir être spécifiée.

L'expérience ayant été répétée avec un produit moins ferrugineux de formule

$$10\,CaO,\ 2\,MgO,\ \tfrac{3}{2}\,Al^2O^3,\ \tfrac{1}{2}\,Fe^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

il n'y a pas eu séparation de fer, et l'on obtient une masse composée de plages assez bien formées, où la mélilite est parfaitement spécifiable. Ici les cristaux atteignent parfois $0^{mm},1$; leur teinte propre est légèrement jaunâtre. La forme des sections est rectangulaire avec extinction parallèle aux côtés et clivage longitudinal; les teintes de polarisation sont moyennement vives, et la lumière convergente fait voir que la double réfraction est uniaxe négative, l'axe étant constamment perpendiculaire au clivage facile. Néanmoins, on peut remarquer une assez grande tendance à former des arborisations.

Dans la seconde série d'expériences, la soude, qui jusque-là avait été soigneusement écartée, a été introduite dans les mélanges. J'ai pu, par ces essais comparés aux précédents, me convaincre que, si cet élément n'est pas indispensable à la formation de la mélilite, il en facilite singulièrement la consolidation, lorsqu'il entre, même pour une faible part, dans les bases protoxydes de ce minéral.

Je dois cependant, comme plus haut, mettre à part les expériences relatives à une mélilite non magnésienne qui ne paraît pas pouvoir prendre naissance. Ainsi, avec le mélange

$$11\,CaO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

dont la fusion est relativement difficile et qui, après recuit, se laisse refroidir sans donner lieu à aucun phénomène de pulvérisation spontanée, j'obtiens un culot entièrement cristallisé, formé de sections raccourcies, transparentes et incolores. L'agencement de ces petits grains et leurs dimensions rappellent l'aspect d'un magma micrograpa-

nulitique. Ces grains, dont les formes sont mal délimitées, polarisent assez vivement; en lumière convergente, malgré leurs très faibles dimensions, ils montrent nettement l'existence de deux axes optiques assez écartés.

Nous avons déjà eu l'occasion de constater ce fait pour d'autres mélanges exempts de magnésie; il est permis de conclure qu'on ne peut, par voie ignée, préparer de mélilite purement calcique : malgré la présence favorable d'un peu de soude, cette espèce n'a pu se constituer.

Nous sommes conduits aux mêmes conclusions si nous introduisons un peu de fer à la place de l'aluminium.

Mais, si l'on fait porter l'expérience sur le mélange

$$9\,CaO,\ 2\,MgO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

dont la formule exprime la composition des mélilites naturelles, non ferrugineuses (humboldtilite de la Somma), on observe une fusion moyennement facile, et un recuit de quelques heures avec le dispositif n° 3 ou 4 transforme la masse en un agrégat de tables quadratiques de mélilite. Les plaques transparentes et incolores offrent une belle structure granitoïde, et les cristaux constituants sont juxtaposés sans qu'on puisse constater la moindre trace de matière étrangère. Les dimensions des plages atteignent 1^{mm}, leur forme est le rectangle ou le carré. Dans le premier cas, on voit un clivage un peu irrégulier, parallèle aux plus longs côtés. En lumière polarisée, on observe une nuance bleu pâle; les extinctions se font parallèlement aux côtés des sections rectangulaires, et la lumière convergente, appliquée aux carrés constamment éteints, y fait voir la double réfraction uniaxe négative.

On obtient de même de très beaux produits en partant de la composition

$$9\,CaO,\ 2\,MgO,\ NaO,\ \tfrac{3}{2}\,Al^2O^3,\ \tfrac{1}{2}\,Fe^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

qui est celle de la mélilite naturelle (de Capo di Bove,

par exemple). Le culot cristallise en quelques minutes de recuit, sa couleur est d'un jaune brun pâle; à la surface, se voient souvent à l'œil nu des indications de sections carrées. L'aspect du produit, en lame mince, est à peu près le même que dans l'expérience précédente, sauf que la couleur propre des prismes est jaune pâle et que les nuances de polarisation sont plus vives. On observe toujours la double réfraction uniaxe négative. Ici le dichroïsme est sensible, en ce sens que la teinte d'une section rectangulaire devient plus foncée lorsque le clivage *p* est parallèle à la petite diagonale du nicol conservé.

Un autre point qui rapproche la mélilite artificielle de celle de la nature, c'est qu'il n'est pas rare d'y observer, indépendamment du clivage *p* et dans une direction perpendiculaire, des espèces de fines perforations suivant l'axe, ce qui donne aux sections parallèles à celui-ci un aspect strié et aux sections carrées perpendiculaires une apparence pointillée. Cette curieuse structure, que M. H. Stelzner [1] a mise en évidence sur la mélilite des leucitites de Capo di Bove notamment (*Querfaserung und Pflockstructur*), se retrouve ici bien marquée.

Si l'on vient à remplacer dans les types précédents la soude par de la potasse, et qu'on prépare des masses de composition

$$9\,CaO,\ 2\,MgO,\ KO,\ 2\,M^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

on observe la formation de produits mélilitiques semblables à ceux-ci, nettement uniaxes négatifs, mais moins parfaits de formes et plus arborisés.

Je me suis encore occupé de rechercher ce qui arriverait si, dans la mélilite, la magnésie formait à elle seule le groupe des bases protoxydes; j'ai pu vérifier que, dans

---

[1] *Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Pal.* Beilage-Band, t. II, p. 378.

ces conditions, aucun terme de la série mélilitique ne prend naissance. Ainsi le mélange

$$12\,MgO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2$$

donne, après un recuit de vingt-quatre heures, un culot qui se montre lardé de longs microlithes à extinction rigoureusement longitudinale, noyés dans un magma cristallitique indéterminable. Ces prismes polarisent très vivement et sont attaquables aux acides en faisant gelée; l'expérience suivante m'a permis de déterminer leur nature.

Si, en effet, j'introduis un peu de soude dans le but de favoriser la cristallisation et que je parte de la composition

$$11\,MgO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2$$

j'obtiens, au milieu de la même pâte que précédemment, de nombreuses sections généralement raccourcies dont les dimensions n'excèdent pas $0^{mm},05$. Néanmoins, la netteté de leur contour est remarquable; on voit principalement des hexagones s'éteignant suivant la direction de leurs plus longs côtés; les quatre autres forment des pointements de 80° environ, qui font reconnaître qu'on a affaire au péridot. Cette détermination est confirmée par les nuances de polarisation très vives, par la position transversale du plan des axes optiques, par l'aspect chagriné des surfaces, ainsi que par le caractère chimique. Du péridot purement magnésien ou forstérite

$$2\,MgO,\ SiO^2$$

s'est isolé aux dépens du mélange.

Enfin, j'ai remplacé avec succès, dans la mélilite, la magnésie par du protoxyde de manganèse, sans altérer ni la forme, ni les propriétés optiques du produit. Ainsi, j'ai pu constater que le mélange

$$9\,CaO,\ 2\,MnO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2$$

fond avec une extrême facilité (dispositif n° 4) et cristallise instantanément par refroidissement; la prise en masse s'accompagne d'une assez vive expansion. Le culot d'un violet sombre est souvent scoriacé et, dans les cavités, on voit saillir des cristaux quadratiques, atteignant 2^{mm} de dimension. Ils sont formés des faces *p* et *m*, dont les incidences mutuelles de 90° ont pu être mesurées au goniomètre; le clivage a lieu suivant *p*. L'aspect du produit, en lame mince, est le même que pour la série des mélilites normales calcaréo-magnésiennes, seulement la couleur propre est violette. Le dichroïsme est assez prononcé; une section suivant l'axe cristallographique paraît violette, lorsque le clivage *p* est parallèle à la petite diagonale du nicol conservé; elle prend une teinte rose vineux pâle, lorsque la plaque est à 90° de la position précédente. Les couleurs de polarisation sont faibles, la double réfraction uniaxe négative. La substance est, comme toutes les espèces mentionnées plus haut, très facilement attaquable aux acides avec formation de gelée.

Si l'on part d'un mélange de composition analogue, mais d'où les alcalis ont été écartés, ou bien encore où la soude a été remplacée par de la potasse, comme

$$10\,CaO,\ 2\,MnO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2$$

et

$$9\,CaO,\ 2\,MnO,\ KO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2,$$

on obtient des cristaux semblables à ceux qui viennent d'être décrits, mais beaucoup moins bien formés et le plus souvent très arborisés. Les propriétés optiques, le dichroïsme, sont les mêmes que précédemment.

Il résulte de l'ensemble des expériences relatées plus haut que, si la soude n'est pas absolument nécessaire à la formation de la mélilite, elle en favorise du moins singulièrement la cristallisation. On voit, de plus, qu'on ne peut former par voie ignée de mélilite purement calcique ou purement

magnésienne. Enfin, l'oxyde ferrique peut remplacer une partie de l'alumine, et le manganèse se substituer au magnésium, les rapports d'oxygène 2 : 1 : 3 étant toujours conservés.

GRENAT.

On sait que cette espèce a été reproduite, par fusion ignée, dans les expériences de Klaproth (1) et de von Kobell (2) : le premier partait de l'idocrase, le second du grenat mélanite de Frascati. Dans les deux cas, la masse fondue et refroidie lentement se présente sous forme de scorie noire dans les cavités de laquelle on voit saillir de petits octaèdres réguliers, avec faces du dodécaèdre rhomboïdal se manifestant par des stries sur les faces a^1 (111). L'authenticité de ces expériences est confirmée par les analyses des produits.

Les travaux de Studer et de Mitscherlich (3) sont venus à l'appui des observations précédentes.

Au contraire, M. Des Cloizeaux (4) ayant suivi un procédé analogue et soumis à la fusion suivie de recuit dans des fours à porcelaine les diverses variétés de grenat, ainsi que l'idocrase d'Ala, a obtenu des culots entièrement formés de substances anisotropes, notamment de pyroxène et d'anorthite.

Cependant MM. Fouqué et Michel Lévy (5) ont obtenu artificiellement, par leur procédé habituel, le grenat mélanite sous la forme b^1 (110) en association avec la néphéline.

En présence de ces résultats, en apparence contradic-

---

(1) *J. Ph.*, t. LII, p. 332 (1801), et *Geh. J.*, p. 203 (1808).

(2) *Kastner Arch. nat.*, t.V, p. 313 (1825), et t. X, p. 15 (1827).

(3) *Jahrbuch für Min.*, p. 35; 1835.

(4) *Manuel de Minéralogie*, t. I, p. 277, 284 et 543. Paris, Dunod, 1862.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 961 ; 1878.

toires, j'ai fondu et recuit des mélanges chimiques ayant la composition de plusieurs variétés de grenat.

En premier lieu, opérant sur le grossulaire

$$3\,CaO,\ Al^2O^3,\ 3\,SiO^2,$$

je me suis assuré que la fusion est facile et la dévitrification très prompte. Observé au microscope, le culot ne laisse voir aucune section qui puisse être rapportée au grenat : toute la masse polarise. On voit dans un magma cristallitique des sections allongées avec un clivage très net, souvent oblique à l'allongement. En lumière polarisée, on a des extinctions parallèles au clivage et des nuances d'intensité moyenne. Le minéral se montre d'ailleurs biaxe, à axes très écartés. En quelques points se remarquent des microlithes maclés s'éteignant de travers, tantôt positifs, tantôt négatifs, et qu'il est vraisemblable de rapporter à l'anorthite. Toute la masse est, du reste, très aisément attaquable aux acides, en formant gelée. Il est possible que les grands cristaux obtenus soient du péridot purement calcique. On a, en effet,

$$\underbrace{3\,CaO,\ Al^2O^3,\ 3\,SiO^2}_{\text{Grossulaire.}} = \underbrace{CaO,\ Al^2O^3,\ 2\,SiO^2}_{\text{Anorthite.}} + \underbrace{2\,CaO,\ SiO^2}_{\text{Monticellite.}}.$$

J'ai procédé de la même façon à l'égard du mélanite; je remarque en premier lieu qu'un mélange

$$3\,CaO,\ Fe^2O^3,\ 3\,SiO^2,$$

qui représente la composition typique de ce minéral, s'est montré très fusible, mais ne m'a donné qu'une masse opaque, même en lame très mince; le fer ne s'était pas complètement incorporé à la silice et à la chaux.

Je suis alors parti d'un type alumino-ferrique intermédiaire entre le grossulaire et le mélanite normal, par exemple

$$3\,CaO,\ \tfrac{3}{4}Al^2O^3,\ \tfrac{1}{4}Fe^2O^3,\ 3\,SiO^2,$$

très voisin chimiquement du grenat des nodules de Santorin. La masse est très fusible (dispositif n° 3), en verre brun, et cristallise aisément, lorsqu'on opère un recuit avec le dispositif n° 4. L'examen au microscope ne m'a permis d'apercevoir aucun élément isotrope. Presque toute la masse est constituée par une substance cristalline très arborisée, légèrement colorée en jaune et rappelant beaucoup, par certains caractères, la mélilite. Les teintes de polarisation y sont moyennes, mais j'ai constaté à la lumière convergente la présence de deux axes assez écartés. Il y a lieu de noter, entre les branches des arborisations, l'existence de nombreux petits grains d'un jaune brun foncé (oligiste?), plus réfringents que la substance principale et agissant sur la lumière polarisée. D'ailleurs la plaque est entièrement attaquable aux acides avec formation de silice gélatineuse.

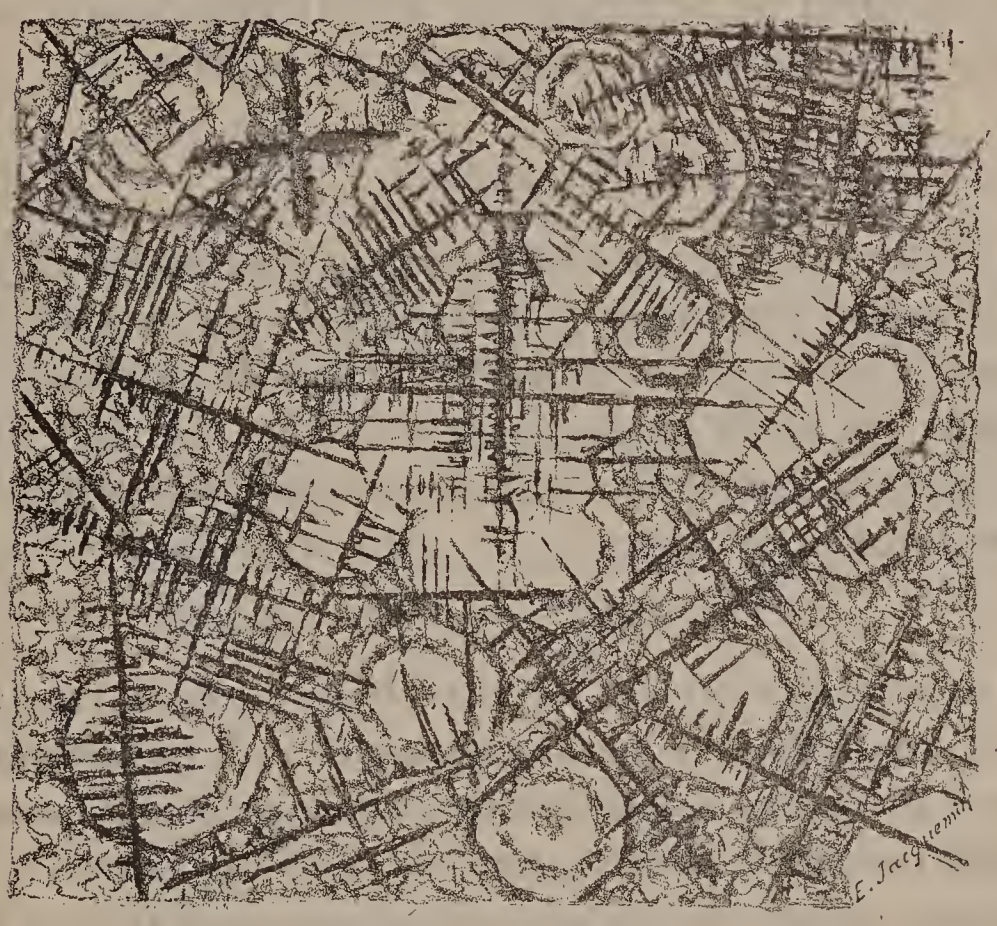
J'ai enfin mis en œuvre le même mode opératoire, sur un mélange possédant la composition du grenat spessartine, soit

$$3\,MnO,\ Al^2O^3,\ 3\,SiO^2.$$

La matière se montre assez fusible en un verre fortement coloré. Le recuit s'effectue avec le dispositif n° 4, la cristallisation paraît assez lente à se produire, de l'oxyde de manganèse incruste la surface du creuset et donne à la masse une teinte foncée. L'examen microscopique (*fig.* 1) fait voir que tout l'ensemble est pénétré d'arborisations rectangulaires très délicates, rappelant tout à fait les microlithes de magnétite des roches ; les petits cristaux octaédriques qui les composent sont bruns, laissent passer la lumière et polarisent un peu. Ils forment manifestement l'élément le plus ancien de la roche et doivent être rapportés, comme nous le verrons plus loin, à la hausmannite Mn^3O^4. L'intervalle que ces formations cristallitiques laissent entre elles est souvent rempli par un produit incolore, polarisant

assez vivement, formant de petits grains que je n'ai pu déterminer avec certitude. Mais, en de nombreux points de la roche, se voient des sections polygonales presque circulaires, d'un jaune foncé, atteignant $0^{mm},05$. Ces sections sont absolument isotropes; il est permis de les rapporter à la spessartine. Leurs formes et leurs groupements

Fig. 1.



Spessartine et hausmannite.

rappellent un peu la leucite; des cristallites de hausmannite s'y montrent, ainsi que le minéral polarisant dont j'ai parlé. Le plus souvent, ces inclusions forment des couronnes concentriques alternant avec des zones de grenat pur. Le culot est difficilement attaquable par les acides; je n'ai malheureusement pu isoler, par un traitement chimique, les cristaux isotropes du reste de la masse.

Dans une autre expérience exécutée dans les mêmes

conditions, il ne s'était pas formé de cristaux de grenat, mais le manganèse, qui avait cependant été introduit à l'état de protoxyde, au lieu de s'incorporer, s'était séparé sous forme de hausmannite remarquable par ses beaux groupements de douze cristaux autour d'un point (*voir* p. 35).

En somme, le groupe des grenats semble exiger, pour se reproduire par voie ignée, des limites de température très étroites; de là sans doute les divergences que nous avons signalées dans le résultat des expériences.

CORDIÉRITE.

Ce minéral, qui n'a d'ailleurs jamais été reproduit artificiellement, appartient toujours dans la nature à des gisements à la formation desquels l'action de la chaleur ne semble pas avoir eu une part exclusive. J'ai cependant procédé à la fusion d'un mélange ayant la composition de cette substance,

$$MgO, Al^2O^3, \tfrac{5}{2}SiO^2.$$

On obtient aisément un verre limpide qu'un recuit de vingt-quatre heures, avec le dispositif n° 3, transforme en masse pierreuse. Le microscope la montre entièrement cristallisée sans interposition de matière vitreuse. En général, ce sont de fins microlithes assez mal formés, ressemblant un peu par leur nuance bleu pâle de polarisation à des microlithes feldspathiques. Les extinctions sont longitudinales, on ne voit point de macle, et l'interposition d'une lame de quartz montre que la direction d'allongement coïncide avec l'axe de plus petite élasticité optique. En quelques points, le produit affecte une forme sphérolithique; en d'autres, on voit des plages à contours irréguliers simulant le quartz et s'éteignant en une seule fois. La lumière convergente appliquée à ces sections me permet d'affirmer que le produit est biaxe, à axes assez écartés.

J'ajouterai qu'il est presque inattaquable par les acides même concentrés. Tous les caractères que je viens de citer sont conformes aux propriétés connues de la cordiérite. En quelques points, se remarquent des microlithes à polarisation plus vive, sans doute du pyroxène magnésien. On ne saurait mieux caractériser au point de vue des apparences le produit ci-dessus, qu'en disant qu'il offre l'aspect de la pâte de certains porphyres pétrosiliceux.

HAÜYNE.

Je me suis en vain efforcé de reproduire ce minéral par voie de fusion ; un certain nombre d'expériences faites à ce sujet ne m'ont jamais fourni d'autre produit cristallin que la néphéline, généralement arborisée, mais bien reconnaissable ; les cristaux de cette dernière substance se sont développés dans un verre plus ou moins coloré en brun, très attaquable aux acides avec formation de silice gélatineuse et dégagement d'acide sulfhydrique. Je citerai parmi les mélanges que j'ai employés les suivants :

	I.	II.
Silice	4,16	2,08
Alumine	3,62	1,81
Carbonate de soude	4,29	3,00
Sulfate de soude	2,00	»
Soufre	0,25	0,75

Je suis également parti de divers échantillons d'outremer du commerce, très riches en soufre, que j'ai fondus, soit purs, soit additionnés d'un dixième en poids de carbonate de potasse.

TÉPHROÏTE, RHODONITE, HAUSMANNITE.

La téphroïte ou orthosilicate de manganèse $2MnO, SiO^2$ a été obtenue par Berthier, en 1823, par fusion simple des éléments, le manganèse étant introduit à l'état de carbo-

nate; on ne possède malheureusement que peu de détails sur cette expérience.

Il est d'ailleurs aisé de la répéter : j'ai employé le manganèse à l'état de bioxyde, à raison de $2^{éq}$ de ce composé pour 1 de silice. La fusion est facile et donne, après quelques minutes de recuit, avec le dispositif n° 3, un culot de nuance très foncée, entièrement cristallin. Le microscope fait voir qu'il est en presque totalité constitué par un minéral transparent, brunâtre, formant de larges tables orthorhombiques, striées suivant la petite diagonale. Les sections transversales paraissent alors très allongées; on y voit de grossiers clivages longitudinaux. La surface est chagrinée comme celle de l'olivine. En lumière polarisée les sections aplaties s'éteignent suivant les stries, les sections allongées suivant l'allongement. La lumière convergente fait voir deux axes très écartés dans le plan de la grande diagonale. La dispersion est moins sensible que dans la téphroïte naturelle, laquelle contient souvent du fer et de la magnésie. La face d'aplatissement est g^1 (100), elle est circonscrite par a^1 (011) et le plan des axes optiques est la face h^1 (010). La biréfringence est plus prononcée que dans le péridot; le dichroïsme n'est pas sensible. Ce minéral est très facilement attaqué par les acides les plus faibles avec dépôt de silice gélatineuse.

Indépendamment de la téphroïte, on trouve dans le culot une quantité variable de petits octaèdres brun rouge, légèrement transparents, agissant sur la lumière polarisée. Ils sont souvent groupés en files régulières et rappellent par leurs formes le fer oxydulé des roches; leurs dimensions atteignent $0^{mm},05$. Ils sont attaquables par l'acide chlorhydrique concentré chaud avec dégagement de chlore. Il y a lieu, comme on le verra plus loin, de rapporter ce corps à la hausmannite, espèce déjà reproduite par divers procédés, mais qui se trouve ici pour la première fois préparée en association intime avec un silicate.

On remarque constamment autour de la hausmannite une substance cristalline très limpide, à polarisation vive, inattaquable par les acides. Les expériences suivantes démontrent qu'on est en présence de la rhodonite et que des influences oxydantes ont développé ce bisilicate concurremment avec l'oxyde salin de manganèse aux dépens du monosilicate :

$$\underbrace{3(2\,MnO, SiO^2)}_{\text{Téphroïte.}} + O = \underbrace{3(MnO, SiO^2)}_{\text{Rhodonite.}} + \underbrace{Mn^3O^4}_{\text{Hausmannite.}}$$

J'ai cherché à reproduire par un procédé semblable la rhodonite ou bisilicate de manganèse MnO, SiO^2, qui jusqu'à présent n'a été rencontrée qu'accidentellement cristallisée par Wiser [1], dans la sole d'un haut-fourneau. Les cristaux étaient clivables suivant les faces ph^1(001)(100), faisant un angle de 87° 5′; on remarquait en outre une autre face de la zone ph^1, sans doute a^1 ($\bar{1}01$) ou o^1 (101).

La reproduction méthodique de ce minéral anorthique pouvait offrir quelque intérêt; car il constitue, comme l'a fait remarquer M. P. Groth, un terme spécial de la série des pyroxènes, isomorphe avec ce dernier groupe clinorhombique, malgré l'asymétrie de son réseau.

J'ai donc fondu des équivalents égaux de silice et de bioxyde de manganèse; après un vif dégagement d'oxygène, la fusion a eu lieu très aisément en verre brun violacé, et, si l'on pèse le creuset avant et après l'opération, on peut s'assurer que la composition finale du mélange est bien MnO, SiO^2. Il suffit de recuire ce verre pendant quelques instants avec le dispositif n° 4 pour obtenir une masse très cristalline, composée de prismes déjà visibles à l'œil nu. La couleur du produit en masse est le brun avec reflet violacé, la poussière est rose; le tout est inattaquable par les acides, sauf l'acide fluorhydrique.

---

(1) *Jahrbuch für Min.*, p. 462; 1843.

En écrasant la masse, j'ai pu y reconnaître des prismes possédant trois clivages dont un facile, et mesurer au goniomètre l'angle de deux d'entre eux, ce qui m'a donné une valeur moyenne de 110° 10′. Or cet angle est sensiblement celui des faces de clivage de la rhodonite mh^1 ($\bar{1}10$) (100). L'allongement des prismes de l'échantillon examiné avait lieu suivant cette zone; une face de clivage oblique aux deux précédentes, très striée, complétait le cristal, sans doute la base p (001).

Au microscope, l'échantillon présente une belle structure granitoïde : il y a juxtaposition de plages incolores en forme de parallélogrammes avec clivages parallèles aux côtés. Le produit a cristallisé seul, sans autres inclusions que de très petits grains de téphroïte en quantité insignifiante, ni interposition de matière vitreuse. Les teintes de polarisation sont vives et limpides comme celles de l'augite; les extinctions vont jusqu'à 45° de l'allongement; les axes optiques sont très écartés. Dans certaines plaques, les prismes sont très allongés et groupés parallèlement. On aperçoit quelques macles analogues à celles de l'augite.

En présence de ces faits, qui prouvent la facile production des deux silicates décrits plus haut, je me suis efforcé de les obtenir associés l'un à l'autre et de former une roche, sorte de lherzolite à base de manganèse.

L'expérience réussit aisément en chauffant $3^{éq}$ de bioxyde de manganèse avec $2^{éq}$ de silice; la fusion a lieu au rouge et quelques minutes de recuit suffisent pour communiquer à la masse un état entièrement cristallin. L'examen microscopique accuse une belle structure granitoïde ou même pegmatoïde et la présence des trois éléments téphroïte, hausmannite, rhodonite énoncés dans l'ordre de leur consolidation successive.

L'orthosilicate, plus ancien, forme de grandes tables rhomboïdales aisément reconnaissables à leur couleur propre, à leur relief, à leur aspect chagriné, aux extinctions

longitudinales des sections perpendiculaires à la face d'aplatissement; on n'y remarque pas d'inclusions. Dans les intervalles laissés par ces cristaux apparaissent des amas d'octaèdres quadratiques de hausmannite, tantôt isolés, tantôt groupés en chapelets à la façon de la magnétite des roches. Ces derniers cristaux sont entourés d'un minéral très limpide, moulant les autres éléments et constitué par de la rhodonite. Ainsi qu'il a été dit, chacun des silicates

Fig. 2.

Hausmannite.

forme fréquemment des prismes orientés de même dans les plages voisines, ce qui constitue un remarquable exemple de structure pegmatoïde. L'examen en lumière convergente, ainsi que le traitement des plaques par les acides, vient à l'appui des déterminations qui précèdent.

Il y a lieu de remarquer (*fig.* 2) les belles formes naissantes de la hausmannite, que j'ai également obtenue comme produit accessoire dans les essais sur la spessartine. Certaines plaques offraient d'intéressants groupements de six cristaux autour d'un centre, de manière à former en pro-

jection des croix à quatre branches terminées par un pointement presque rectangulaire [$a^2 a^2$ sur p (102) ($\bar{1}02$); 89°40′], en sorte que la substance quadratique tend par son groupement régulier à prendre la symétrie cubique caractéristique de la famille des spinelles M^3O^4. Ces expériences tendent donc, en montrant la grande similitude dans la genèse, dans l'époque de consolidation, dans le mode de groupement, à rapprocher la hausmannite Mn^3O^4 de la magnétite Fe^3O^4, si voisine par la composition chimique, mais éloignée par la symétrie plus élevée de son réseau.

Les expériences précédentes démontrent que le bisilicate de manganèse se reproduit par fusion simple de ses éléments avec une extrême facilité; il était dès lors à prévoir qu'il s'obtiendrait encore par union de ceux-ci au sein d'un fondant approprié, suivant la méthode de M. Lechartier, qui a fourni de beaux échantillons de divers termes de la série pyroxénique.

J'ai essayé d'abord d'employer le chlorure de calcium, c'est-à-dire le dissolvant lui-même auquel avait eu recours M. Lechartier, dans l'espoir d'obtenir ainsi, soit la rhodonite pure, soit un bisilicate calcaréo-magnésien (pajsbergite). A cet effet, dans le chlorure de calcium fondu, j'ai projeté un mélange à équivalents égaux de silice et d'oxyde de manganèse, soit isolés, soit préalablement combinés par fusion. La masse, chauffée au rouge vif et lentement refroidie, présentait à la surface du creuset des aiguilles visibles à l'œil nu, d'une teinte noire prononcée; mais je n'ai pas eu de peine à reconnaître, par lessivage de la masse, que le produit cristallin formé n'était autre chose que le bisilicate de chaux, identique à celui que j'ai décrit plus haut. Il devait sa coloration à des inclusions de petits octaèdres de hausmannite, ne représentant qu'une faible partie du manganèse employé; tout le reste s'était volatilisé à l'état de chlorure :

$$MnO, SiO^2 + CaCl = CaO, SiO^2 + MnCl.$$

J'étais naturellement porté à substituer au chlorure de calcium un autre chlorure et à essayer particulièrement celui de manganèse, lequel a l'avantage de n'introduire aucun élément étranger. J'ai donc fondu ce produit, ce qui a lieu au rouge naissant, et j'y ai projeté les éléments de la rhodonite ; poussant alors la température jusqu'au rouge vif, afin de permettre à la combinaison de s'effectuer, j'ai recuit environ dix minutes et abandonné à un lent refroidissement. Il n'est malheureusement pas possible de prolonger beaucoup ce recuit, même en couvrant le creuset, parce que le chlorure de manganèse est très volatil à cette température. La masse reprise par l'eau se montre composée de chlorure de manganèse en excès, de hausmannite en très petits octaèdres, d'un silicate de manganèse très attaquable aux acides, formant des lamelles rhomboïdales imparfaites (c'est très probablement de la téphroïte $2MnO, SiO^2$, comme le montrent les caractères optiques), enfin de nombreux petits cristaux d'une rare netteté, lesquels ne sont autres que de la rhodonite.

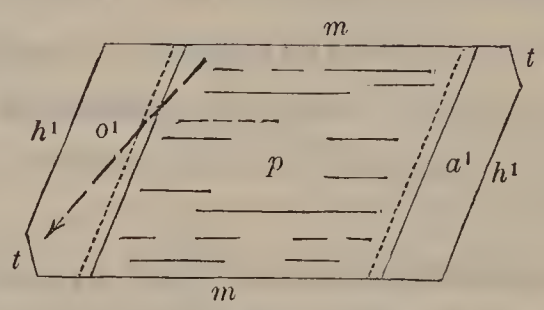
Pour vérifier cette assertion, j'ai, après épuisement de la masse par l'eau chaude, fait digérer à chaud le produit obtenu dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide oxalique, ce qui a pour effet de dissoudre l'oxyde salin de manganèse et de décomposer la téphroïte; après quelques heures de ce traitement, il ne reste que la rhodonite non attaquée avec de la silice gélatineuse. Laissant ensuite les cristaux en contact, pendant quelques secondes seulement, avec de l'acide fluorhydrique concentré, j'ai enlevé la silice libre sans attaquer sensiblement la rhodonite.

Ces opérations ont eu pour but de rendre possible l'analyse chimique de la matière, afin de contrôler les présomptions fournies par l'examen cristallographique et optique, dont je vais parler plus bas. Une quantité pesée des cristaux purifiés a été évaporée, à deux reprises au

bain-marie, avec un excès d'acide fluorhydrique pur, pour chasser la silice; puis, le fluorure de manganèse formé a été décomposé par l'acide sulfurique, et le sulfate anhydre, résultant de cette opération, pesé. On trouve ainsi que 1^{gr} de substance fournit 1,161 de MnO, SO^3, correspondant à 0,546 de protoxyde de manganèse. Or la composition théorique MnO, SiO^2 conduit au nombre 0,542 pour la proportion de ce dernier oxyde, et la légère surcharge trouvée peut s'expliquer par les inclusions de hausmannite dont je vais parler.

Voici maintenant l'aspect offert par les cristaux de rhodonite au microscope (*fig.* 3) : les dimensions varient de $0^{mm},05$ à $0^{mm},5$ au plus; la couleur propre par réflexion est le rose sale; par transmission, elle est légèrement brunâtre,

Fig. 3.



Rhodonite.

comme celle de l'augite pour la même épaisseur. Les cristaux offrent le plus souvent l'aspect de tables parallélogrammes de 112° environ. La face suivant laquelle a lieu l'aplatissement est p (001), et celle-ci se trouve limitée par les arêtes ph^1 (001) (100) et pm (001) ($\bar{1}10$), cette dernière étant la plus allongée. Les faces m et h^1 sont presque perpendiculaires à p; h^1 est en général peu développé et remplacé par les biseaux très obliques o^1 (101) et a^1 ($\bar{1}01$). Enfin, on remarque sur l'angle aigu de quelques échantillons une petite troncature peu oblique à p : c'est la face t (110). J'ai pu, malgré la petitesse des cristaux, mesurer les angles de p avec h^1, o^1, a^1 et m. Les faces sont très ré-

fléchissantes et fournissent des images satisfaisantes. On trouve ainsi :

pm	93°30′
ph^1	87°30′
po^1	136°
pa^1	138°

Il est à remarquer, comme le fait voir M. P. Groth [1], que, si l'on place le prisme de rhodonite de manière à faire coïncider ses faces avec les faces correspondantes de l'augite, on obtient le Tableau suivant :

Rhodonite.	Pyroxène.
p (001)	m ($1\bar{1}0$)
h^1 (100)	m (110)
o^1 (101)	h^1 (100)
a^1 ($\bar{1}01$)	g^1 (010)
m ($\bar{1}10$)	$d^{\frac{1}{4}}$ (221)
c^1 ($\bar{1}12$)	$d^{\frac{1}{4}}$ ($2\bar{2}1$)
t ($\bar{1}10$)	$d^{\frac{1}{2}}$ (111)

Néanmoins, on voit nettement que le réseau de la rhodonite artificielle est bien triclinique, parce qu'il y a prédominance considérable de p sur h^1 et de m sur c^1. Les faces observées ont toutes été trouvées sur les échantillons naturels, à peu près avec la même importance relative; notons cependant l'absence de c^1 ($\bar{1}12$) sur le produit artificiel. La face p est sillonnée de stries parallèles à l'arête pm. Les couleurs de polarisation sont vives et limpides et rappellent tout à fait celles de l'augite à égale épaisseur. Si l'on applique la lumière convergente aux cristaux reposant à plat sur la face p, ce qui est le cas général, on trouve que le plan des axes optiques est sensiblement perpendiculaire à p et fait un angle d'environ 18° avec l'arête ph^1;

---

[1] *Tabellarische Uebersicht der Mineralien*, 2te Auflage, p. 104. Braunschweig, Vieweg, 1882.

ce sont là précisément les caractères de la rhodonite ou pajsbergite naturelle. Le dichroïsme n'est pas sensible, au moins avec l'épaisseur des cristaux examinés.

EXPÉRIENCES DIVERSES

SUR LA FUSION IGNÉE DES ÉLÉMENTS DES ROCHES AVEC INTRODUCTION DANS LE BAIN D'UN FRAGMENT CALCAIRE.

Les essais groupés sous ce titre ont été consacrés à étudier l'action du calcaire sur les roches basiques et à s'efforcer de reproduire ce qui a dû se passer dans des gisements volcaniques, tels que ceux de la Somma et de Santorin.

A cet effet, des fragments de marbre blanc étaient projetés dans le verre fondu provenant d'un basalte. Quand le vif dégagement d'acide carbonique consécutif à l'immersion du fragment s'était apaisé, le recuit avait lieu pendant un ou deux jours avec le dispositif n° 2 ou 3.

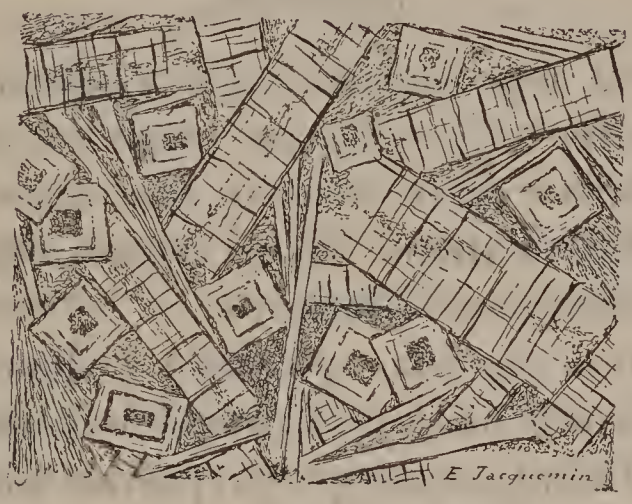
Plusieurs essais ne m'ont donné que des cristallites d'augite, de péridot, de labrador et d'anorthite. Dans une des expériences cependant, soit que les proportions de chaux ajoutée fussent particulièrement favorables, soit à cause des circonstances du recuit, il s'est formé des cristaux bien nets de pyroxène, inattaquables aux acides, d'une belle nuance jaune d'or en lame mince. A ce pyroxène se voyaient associés de longs prismes un peu arborisés, polarisant à la façon de la néphéline. Mais, comme les sections constamment éteintes présentent une forme carrée, il convient de rapporter ces cristaux à la gehlénite. L'allongement a lieu suivant l'axe principal; la double réfraction est uniaxe négative et le produit très attaquable aux acides.

Introduisant de même des fragments calcaires dans un verre de labrador pur obtenu synthétiquement, je suis arrivé à des résultats assez variables suivant la tempéra-

ture du recuit. On voit généralement prendre naissance de beaux microlithes d'anorthite ayant cristallisé dans une matière vitreuse; ce minéral offre le même aspect que dans les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy. Souvent un corps biaxe à polarisation vive apparaît en très petite quantité au milieu des microlithes feldspathiques.

Je crois devoir mentionner spécialement une plaque unique où j'ai observé un nodule presque entièrement formé de cristaux prismatiques incolores (*fig.* 4); une zone de

Fig. 4.



Nodule à méionite et anorthite.

microlithes d'anorthite implantés perpendiculairement entourait ce nodule. Les dimensions des cristaux atteignent $0^{mm},05$ de long sur $0^{mm},02$ de large; ils offrent des zones d'accroissement marquées et des sections rectangulaires avec cassures transversales, nombreuses et régulières. La polarisation est vive; on a des extinctions longitudinales. Les sections constamment éteintes sont des carrés avec un espace légèrement opaque au centre : la lumière convergente fait voir des anneaux circulaires entourant le centre d'une croix noire avec caractère négatif. Je considère ces cristaux, très attaquables aux acides, comme de la *méionite* qui a dû se former sous une légère pression d'acide

carbonique. La double réfraction est beaucoup trop forte pour qu'on ait affaire à la gehlénite ou à la humboldtilite; d'ailleurs, l'absence de magnésie exclut, comme je l'ai fait voir, la production de cette dernière espèce.

DEUXIÈME PARTIE.

SILICO-TITANATES ET TITANATES.

PÉROWSKITE.

Ce minéral, déjà reproduit par Ebelmen [1] et par M. Hautefeuille [2], en faisant réagir des substances fusibles ou volatiles sur les éléments de ce corps, ne peut être obtenu par fusion simple de ces mêmes éléments, parce qu'il est extrêmement réfractaire.

Nous citerons cependant plus loin quelques expériences où ce corps a pris naissance, au sein de fondants silicatés, dans les conditions mêmes qui ont présidé à sa genèse dans les roches volcaniques basiques.

SPHÈNE.

Ce minéral a été reproduit en premier lieu par Ebelmen, qui n'a pas publié le mode opératoire qu'il avait suivi; en second lieu, par M. Hautefeuille [3] qui fondait au rouge vif des équivalents égaux de silice et d'acide titanique dans un excès de chlorure de calcium. Les produits obtenus dans ces expériences sont identiques avec le sphène sous le rapport des incidences des faces, de la densité, de la com-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, p. 710 (1851), et t. XXXIII, p. 525 (1852).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, p. 129; 1865.

(3) *Ibid.*, t. IV, p. 54; 1865.

position, des propriétés optiques; mais l'aspect est assez différent, parce que l'allongement a lieu d'une façon très marquée suivant la zone du prisme *m* (110), peu développée dans les échantillons naturels. Cette divergence doit être mise sur le compte des agents minéralisateurs employés; il serait extrêmement intéressant de chercher à reproduire le sphène en se passant de l'intervention de fondants chimiques étrangers à la composition des roches: soit que la fusion porte sur les seuls éléments du sphène, soit qu'il y ait adjonction de silicates habituellement associés au sphène dans ses gisements naturels.

On sait, en effet, que ce minéral n'est pas seulement un produit de filons, mais qu'il entre aussi, quoique à l'état subordonné, dans les roches, principalement dans celles de la série intermédiaire, soit granitoïdes comme les diorites, soit gneissiques comme les gneiss amphiboliques, soit trachytoïdes, comme les trachytes, les andésites, les phonolithes.

MM. Fouqué et Michel Lévy [1] avaient d'abord fondu les éléments du sphène isolément, et obtenu un verre dont le recuit ne leur a pas fourni de substance optiquement déterminable; je donnerai plus loin des détails sur cette expérience reprise.

En second lieu, ils ont fondu les éléments du sphène avec ceux de l'oligoclase, soit seuls, soit associés à l'augite. Le recuit, prolongé pendant deux jours à la température qui convient au développement des microlithes d'oligoclase, a fourni ceux-ci sous leur forme habituelle. On remarque en un grand nombre de points de la roche, au milieu des aiguilles feldspathiques, de très petits cristaux à polarisation extrêmement vive. Souvent ils présentent une forme allongée, et, quoiqu'ils soient vraisemblablement constitués par du sphène, ils n'offrent ni les formes, ni les macles, ni

---

[1] Expériences inédites.

surtout les dimensions habituelles des cristaux de sphène des andésites, lesquels n'ont jamais l'aspect microlithique.

J'ai donc cherché à tirer parti de ces expériences et me suis tout d'abord efforcé d'obtenir le sphène seul. Un mélange à équivalents égaux de chaux, de silice et d'acide titanique, soit

$$CaO, SiO^2, TiO^2,$$

fond au rouge cerise (dispositif n° 2), en formant un verre légèrement teinté en brun. Si l'on refroidit très rapidement ce verre, on n'observe d'autre trace de dévitrification que la formation de très curieux cristallites en barbes de plume, à polarisation vive; ils sont abondants surtout à la surface du creuset et leurs amas se traduisent à l'œil par des taches blanches. Mais vient-on à réchauffer le verre, il suffit de le maintenir quelques instants à la température de fusion pour voir celui-ci se prendre en masse avec contraction très marquée et vif dégagement de chaleur. Le culot se présente sous forme de masse pierreuse blanche, tirant un peu sur le jaune très pâle; examinée au microscope, elle se montre composée d'éléments cristallitiques à polarisation très vive et dans lesquels la dispersion des axes optiques est assez forte. Chaque plage en effet ne s'éteint pas complètement entre les nicols croisés par une rotation convenable, mais laisse toujours subsister une légère teinte bleuâtre. Souvent la cristallisation est très confuse; d'autrefois les arborisations sont régulières et l'on a une véritable structure pegmatoïde. En tous cas, aucune plage n'accuse de contours bien définis pouvant se rapporter à des faces cristallines déterminées.

Si, d'autre part, on essaye de recuire la masse, on arrive à se convaincre que le recuit est pour ainsi dire impossible, car l'état vitreux est pour le silico-titanate de chaux d'une instabilité extrême, et la prise en masse, ainsi que la fusion, ont lieu sensiblement à la même température. J'ai

répété l'expérience un grand nombre de fois et obtenu constamment des formes cristallitiques dans lesquelles les plages dépassent rarement quelques centièmes de millimètre; on voit cependant que la prise en masse est complète et qu'un seul produit a pris naissance.

Dans une seule expérience, une géode s'était formée à la partie inférieure du creuset : on y voyait un grand nombre de petits prismes d'un jaune de miel, à éclat adamantin, de quelques dixièmes de millimètre. En grattant cette géode et examinant le produit au microscope, on constate des formes prismatiques groupées parallèlement, terminées par des pointements aigus difficiles à déterminer. Les couleurs de polarisation sont extrêmement vives, l'extinction a lieu dans une direction peu oblique à celle de l'allongement, suivant laquelle on observe des macles.

Ces divers échantillons, taillés en lame mince, m'ont donné des sections mal définies comme contours, possédant les teintes de polarisation du sphène. La surface est chagrinée, les images en lumière convergente s'observent facilement. On voit deux axes peu écartés, entourés d'anneaux elliptiques très serrés les uns contre les autres. La bissectrice est positive; lorsqu'on dispose le plan des axes optiques à 45° des sections principales des nicols, on remarque que les hyperboles viennent affleurer à peu de distance des bords du champ et sont limitées par des zones vivement colorées, rouges en dedans, bleues en dehors. Or ce sont là précisément les caractères optiques du sphène; il suffit, pour s'en rendre compte, d'employer comme terme de comparaison une plaque de roche de même épaisseur renfermant des cristaux de ce minéral, par exemple un gneiss amphibolique ou une phonolithe: l'écartement des axes est très sensiblement le même, ainsi que la distance des anneaux et la dispersion $\rho > \nu$.

Les autres propriétés physiques et chimiques du produit sont celles du sphène.

En présence de cette extrême difficulté qu'on éprouve à faire cristalliser distinctement le silicotitanate de chaux, il est évident qu'il ne faut pas chercher à prolonger le recuit de la substance, mais seulement la laisser refroidir avec une extrême lenteur. J'ai donc pris le parti d'opérer sur 40^{gr} environ du mélange chimique constituant le sphène, et j'ai exposé le creuset à la température d'un four à crown-glass. Douze jours se sont écoulés entre le commencement du chauffage et le complet refroidissement. La surface du creuset, légèrement colorée en rose chair, offre à l'œil nu de belles rosaces hexagonales; la cassure du culot est lamelleuse et un peu fendillée, par suite du retrait de la masse. Dans ces cavités, j'ai remarqué la présence de quelques petites lamelles hexagonales régulières, à double réfraction uniaxe positive, moyennement prononcée. L'examen microscopique montre que, malgré l'extrême lenteur du refroidissement, le sphène s'est isolé à l'état de fins microlithes, confusément enchevêtrés et reconnaissables seulement à leur très vive polarisation. De loin en loin, se remarquent des sections très allongées, s'éteignant suivant la longueur : ce sont les tranches des lamelles hexagonales dont il a été fait mention. Les propriétés chimiques, d'accord avec les caractères optiques, y font reconnaître le bisilicate de chaux, remarquable par son aplatissement et par son aspect pseudo-hexagonal. Je signalerai, en outre, de très fines inclusions isotropes, d'une nuance jaunâtre, alignées à l'intérieur du bisilicate; leur nature sera déterminée plus bas.

On voit par ce qui précède, entre autres caractères typiques, par l'aspect des sections en lumière convergente, que le sphène est un des minéraux susceptibles de se reproduire par voie ignée sans fondant; mais, dans ces circonstances, le passage à l'état cristallin est toujours si brusque, que la perfection des formes laisse beaucoup à désirer; on devine que les vraies conditions de formation de ce mi-

néral ne sont pas ici pleinement réalisées, ce qui ne doit pas surprendre, d'après ses gisements habituels.

On verra plus loin que les mêmes difficultés s'observent lorsqu'on recuit les éléments du sphène en présence de ceux d'autres espèces silicatées, afin de l'obtenir à l'état d'association. Non seulement ce corps se sépare toujours à l'état de cristaux bien moins parfaits que ceux de la nature, mais encore, pour peu que la teneur en silice du mélange s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, on est frappé de l'instabilité de la molécule CaO, SiO^2, TiO^2.

REPRODUCTION DU SPHÈNE ET DE LA PÉROWSKITE, ÉTUDE DE LEURS RELATIONS MUTUELLES ET DE LEUR FORMATION DANS LES ROCHES DE FUSION IGNÉE.

Je citerai seulement, pour mémoire, la fusion suivie de recuit, que j'ai appliquée à diverses roches amphiboliques et pyroxéniques très riches en sphène; je n'ai pu y reconnaître d'autres produits cristallins que l'augite. J'en dirai autant d'un essai où un équivalent de sphène avait été fondu avec de l'augite : ce dernier élément a seul cristallisé distinctement par recuit.

J'ai suivi le même mode opératoire vis-à-vis des éléments du sphène, mis en présence d'un mélange d'orthose et de néphéline, me proposant d'expliquer la genèse du sphène dans les phonolithes. La pâte est restée, malgré le recuit, parfaitement vitreuse, et l'on distingue de très fins microlithes de sphène agglomérés en nodules blanchâtres disséminés dans la masse. Ce dernier élément, au lieu de se mélanger intimement aux autres silicates, s'est comporté à l'égard de la matière vitreuse comme un corps gras vis-à-vis d'une masse d'eau avec laquelle on l'agiterait.

J'ai encore opéré la fusion et le recuit d'un mélange de composition

$$CaO, SiO^2 + CaO, SiO^2, TiO^2.$$

Je n'ai, dans cette expérience, rien obtenu qui puisse être avec certitude rapporté au sphène. Mais, dans un magma indéterminable, se trouvaient des sections de bisilicate de chaux uniaxe parfaitement nettes, malgré leurs faibles dimensions. Ces derniers cristaux étaient remarquables par des inclusions formées d'une substance jaune pâle, très réfringente, sensiblement isotrope. Ce sont des grains de $0^{mm},01$ environ, sans formes extérieures appréciables ; ils résistent assez bien aux acides : on verra par la suite qu'il y a lieu de les rapporter à la pérowskite.

Avant d'exposer la suite des essais que j'ai faits en vue de me procurer des échantillons plus nets de ce minéral, je crois utile d'ajouter quelques mots sur sa manière d'être dans la nature. On sait, depuis un petit nombre d'années, que cette substance, si intéressante par ses anomalies optiques, ne se rencontre pas seulement dans des gîtes filoniens ou métamorphiques, tels que ceux de l'Oural, de Zermatt, du Kaiserstuhl, de l'Arkansas; les derniers travaux des pétrographes ont fait voir qu'elle est assez répandue dans les roches éruptives de la série basique. Le professeur Boricky (1), le premier, l'a signalée dans une picrite à néphéline de Devin (Bohême), où elle constitue de petits grains bruns : ces cristaux avaient déjà été aperçus avant lui, mais on les avait pris pour du grenat ou du zircon, suivant qu'ils agissaient ou non sur la lumière polarisée. Boricky prouve son assertion par une analyse chimique, et les recherches de M. Hussak n'ont pas tardé à mettre en évidence la grande diffusion de ce titanate.

Un Mémoire des plus importants, de publication toute récente, est venu confirmer les travaux des auteurs que j'ai cités : je veux parler de l'étude faite par M. Stelzner (2) sur les basaltes à mélilite; j'ai déjà eu l'occasion de le

(1) *Sitzungsber. d. böhm. Ges. der. Wiss.*, 13 octobre 1876.
(2) *Loc. cit.*, p. 390 et suiv.

mentionner ici même. D'après ces observations, la pérowskite est un des minéraux qui accompagnent le plus fréquemment la mélilite, *einer seiner treuesten Begleiter*.

Le titanate de chaux se présente dans les roches basiques en grains de quelques centièmes de millimètre au plus, souvent mal formés, souvent aussi limités par les faces de l'octaèdre; l'aspect est chagriné, la couleur assez variable, le relief extrêmement prononcé. L'action sur la lumière polarisée est tantôt nulle, tantôt très apparente, ce qui est conforme aux conclusions formulées par M. A. Ben-Saude dans sa très intéressante Monographie de la pérowskite (1). Les petits cristaux décrits par M. Stelzner forment souvent, avec la magnétite et la picotite, des couronnes autour de l'olivine; on les trouve aussi fréquemment en inclusions dans la mélilite ou dans le mica.

Les données acquises sur ces gisements de la pérowskite me fournissaient presque l'assurance que ce minéral, qui dans les roches accompagne presque toujours des substances préparées synthétiquement par MM. Fouqué et Michel Lévy, se prêterait, lui aussi, à la reproduction par fusion ignée; j'avais de sérieuses raisons de penser que l'acide titanique, mis en présence d'un silicate fondu renfermant la chaux au nombre de ses éléments, s'isolerait, au moins en partie, à l'état de pérowskite.

Ainsi, j'ai opéré sur les éléments de ce minéral joints à ceux de la mélilite, soit

$$9\,CaO,\ 2\,MgO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2 + 2(CaO,\ TiO^2).$$

Après un recuit de vingt-quatre heures à la température favorable à la production de la mélilite, j'ai obtenu cette dernière en plages un peu arborisées, mais parfaitement reconnaissables à leurs teintes pâles de polarisation et à

(1) *Ueber den Perowskit, Gekrönte Preisschrift.* Göttingen, Dieterich, 1882.

leur double réfraction uniaxe négative. Ces cristaux sont criblés d'inclusions remarquables par leur forte réfringence et leurs formes octaédriques bien marquées. La couleur propre est le jaune de miel; les dimensions ne dépassent pas quelques centièmes de millimètre. Il n'est pas rare de rencontrer des formes naissantes sur lesquelles je me propose de revenir.

J'ai obtenu les mêmes apparences en partant de la mélilite mélangée au sphène, soit

$$9\,CaO,\ 2\,MgO,\ NaO,\ 2\,Al^2O^3,\ 9\,SiO^2 + CaO,\ SiO^2,\ TiO^2.$$

Ici la mélilite se présente en grandes sections rectangulaires parfaitement nettes; on y rencontre, comme inclusions, des octaèdres à faces creuses de pérowskite, ainsi que de longues aiguilles de diopside. Un magma formé de très fins microlithes de sphène cimente les cristaux de mélilite.

De même un mélange de bisilicate et de bititanate de chaux à équivalents égaux

$$CaO,\ SiO^2 + CaO,\ TiO^2$$

laisse cristalliser ses deux éléments, les grandes sections du premier empâtant les petits octaèdres du second.

Une opération semblable, effectuée sur les éléments du sphène joints à ceux de la pérowskite

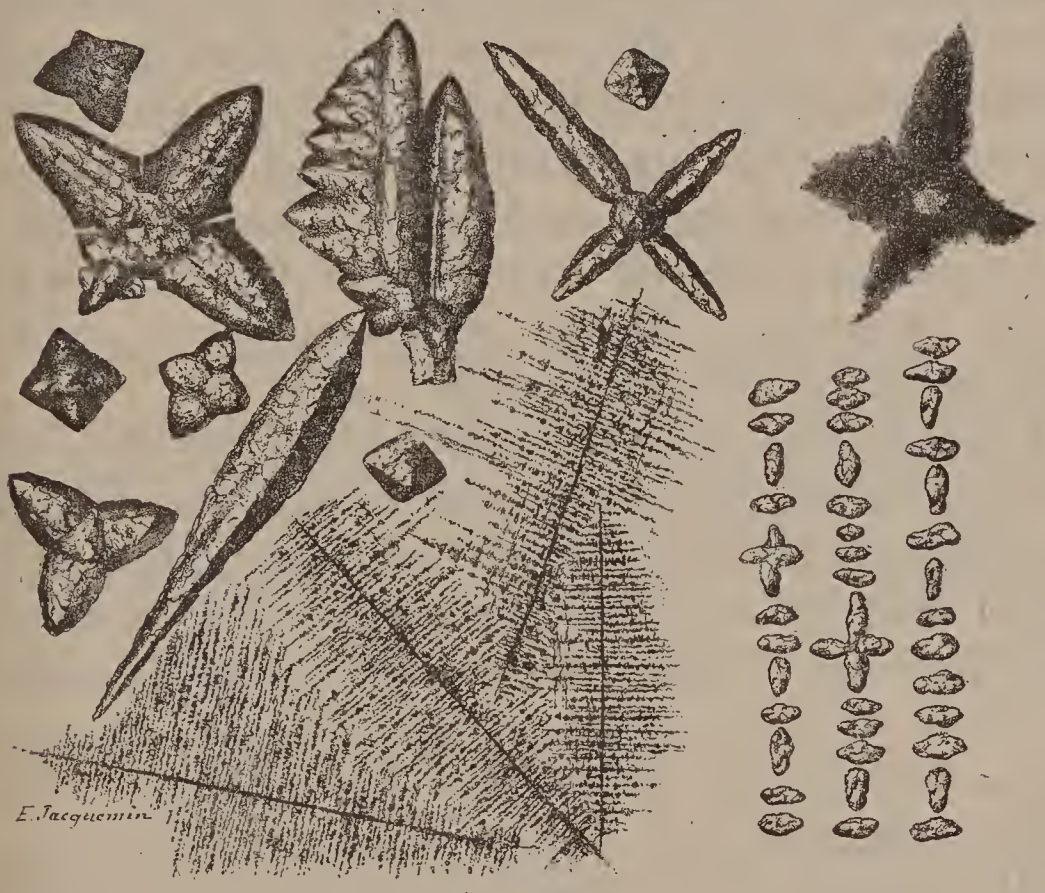
$$CaO,\ SiO^2,\ TiO^2 + CaO,\ TiO^2,$$

conduit à des apparences analogues; mais presque tout le sphène est détruit et transformé en bisilicate de chaux, en pérowskite et en matière vitreuse.

Dans ces divers essais, la pérowskite (*fig.* 5) possède constamment le faciès octaédrique, absolument comme celle qui fait partie intégrante des roches éruptives et comme celle de l'Arkansas, tandis que le cube domine dans les cristaux

de l'Oural, de Zermatt, et dans les échantillons artificiels préparés par Ebelmen et par M. Hautefeuille. Les petits individus de $0^{mm},01$ au plus sont seuls bien formés; ils sont exclusivement limités par la face a^1 (111). Les cristaux plus gros sont toujours groupés et accusent une curieuse variété de formes naissantes : on ne saurait mieux les caractériser qu'en rappelant l'aspect microscopique de

Fig. 5.



Pérowskite.

sels bien connus des chimistes, les chloroplatinates potassique et ammonique ou encore le chlorhydrate d'ammoniaque ; la *fig.* 8 de M. Stelzner est un type des plus fréquents. Les sections sont très chagrinées, le relief plus saisissant encore que dans le sphène.

Il me reste à parler des phénomènes optiques présentés par les cristaux : l'action sur la lumière polarisée est insensible pour les petits échantillons, elle est assez irrégulière, mais très appréciable pour les individus plus

gros. J'ai pu constater, sur diverses plaques, une double réfraction un peu plus énergique que celle de la leucite; le plus souvent, les branches des étoiles s'éteignent longitudinalement avec axe de plus petite élasticité dirigé suivant la longueur. D'autres fois, la branche est composée de bandes hémitropes perpendiculaires à son allongement et s'éteignant à 45°. C'est un phénomène de ce genre qui se voit sur les cristaux artificiels un peu plus gros et taillés parallèlement à *p* (100) : on y trouve les apparences optiques décrites par M. Ben-Saude et représentées dans les *fig.* 7 et 8 de son Mémoire, savoir l'extinction commune des bandes hémitropes, suivant les côtés du carré découpé dans l'octaèdre. Ces anomalies de la pérowskite artificielle se voient très nettement, si l'on a soin d'interposer une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe et donnant la teinte sensible.

On peut tirer des expériences relatées plus haut cette conclusion, que le sphène possède une grande tendance à se résoudre en bisilicate de chaux, en pérowskite et en un résidu acide. Pour ce silico-titanate, en effet, le rapport d'oxygène dans la base et dans les deux acides silicique et titanique réunis est 1 : 4; cette proportion est beaucoup moins fréquemment réalisée dans les combinaisons siliciques, titaniques, etc., que les rapports 1 : 2 et 1 : 1. M. P. Groth [1] ne cite, comme espèces naturelles se rapportant à ce type, que deux minéraux assez peu répandus, la pétalite et la milarite. Il en est de même des produits artificiels, tels que les silicates, zirconates, titanates, stannates alcalins connus. Dans le cas qui nous occupe, nous voyons le sphène sans cesse exposé à voir se rompre les liens qui unissent les deux acides entrant dans la constitution de ce composé; il cède alors la place à des types plus stables, caractérisés par les rapports 1 : 2, comme

---

[1] *Tabellarische Uebersicht der Mineralien*, 2te Auflage, p. 118.

précédemment, dont l'un est la pérowskite, tandis que l'autre s'est déjà présenté plusieurs fois dans le courant de ces recherches.

Les observations pétrographiques confirment cette manière de voir : il est, en effet, extrêmement rare de rencontrer le sphène dans les basaltes, limburgites, leucitites, leucotéphrites, néphélinites et téphrites ; le titane s'y trouve à l'état de fer titané ou de pérowskite.

Je citerai encore quelques expériences à l'appui des considérations précédentes.

J'ai fondu et recuit les éléments du sphène avec $0^{éq},5$ de bisilicate de soude, soit

$$CaO, SiO^2, TiO^2 + \frac{1}{2}(NaO, SiO^2).$$

La fusion s'effectue facilement et, après vingt-quatre heures de recuit, je constate, dans une matière vitreuse abondante, de nombreux cristaux de pérowskite accompagnés de belles sections de bisilicate de chaux uniaxe.

Tout le sphène a donc été détruit par la basicité de la matière ajoutée ; si l'on part d'une composition plus acide

$$CaO, SiO^2, TiO^2 + \frac{1}{4}(NaO, SiO^2),$$

la masse se montre moins fusible et m'a offert une très intéressante association ; la matière vitreuse est ici moins abondante que tout à l'heure : il s'y est déposé en premier lieu d'assez beaux cristaux de pérowskite, puis une petite quantité de bisilicate de chaux. Ensuite se sont constitués des sphérolithes parfaitement distincts de sphène, enfin des microlithes du silicate de soude et de chaux habituel au verre dévitrifié : ces cristaux ne peuvent prendre naissance que dans un magma toujours très acide : il est superflu d'y revenir.

Les expériences qui précèdent imitent donc le mode de formation de la pérowskite dans les roches ; il y a lieu de

joindre ce minéral, malgré sa très difficile fusibilité, à la liste de ceux qui se reproduisent par voie exclusivement ignée.

TROISIÈME PARTIE.

CARBONATES.

WITHÉRITE, STRONTIANITE, CALCITE.

La reproduction des divers carbonates à l'état cristallisé a été l'objet d'un grand nombre de travaux entrepris suivant différentes méthodes. On comprend aisément, vu la facile décomposition des carbonates, que la voie aqueuse à l'air libre ou sous pression ait été employée par presque tous les expérimentateurs. Rappelons seulement que G. Rose, MM. Hautefeuille et Margottet, M. Schützenberger, ont fait cristalliser la calcite et l'aragonite, H. Rose la giobertite, par dissociation des bicarbonates; MM. Miron et Bruneau [1], en faisant agir l'ammoniaque sur les mêmes sels, ont préparé la calcite et la withérite. Les carbonates cristallisent aussi dans les doubles décompositions effectuées à chaud ou encore à travers une cloison poreuse : ce procédé a fourni à Drevermann la céruse, à M. Fremy la céruse et la withérite. En faisant agir de plus la pression, de Senarmont a reproduit la giobertite, la smithsonite, la sidérose, la diallagite, la sphérocobaltite, le carbonate de nickel; MM. Morlot, Favre et de Marignac, la dolomie; M. Riban, la céruse.

La voie sèche a été beaucoup moins fréquemment employée; la célèbre expérience de James Hall, sur laquelle il

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 182; 1882.

est superflu de revenir, constitue la plus ancienne reproduction en date de la calcite cristallisée.

D'autre part, il y a lieu de rappeler les travaux de Durocher qui opérait sous pression, sans intervention de l'eau. Ce savant a obtenu la dolomie, par calcination en vase clos du calcaire avec un excès de chlorure de magnésium, et la sidérose par réaction dans les mêmes circonstances du protochlorure de fer sur le carbonate d'ammoniaque.

Je crois utile d'accorder une mention spéciale à certaines expériences de G. Rose, à cause de la ressemblance apparente qu'elles présentent avec celles qui vont être décrites. Cet illustre minéralogiste avait fondu un carbonate alcalin avec du chlorure de calcium; puis, après refroidissement de la masse, il la traitait par l'eau et observait un résidu formé de sphérolithes indistincts de carbonate de chaux, lesquels, par digestion avec le liquide ayant servi à la dissolution des sels, ne tardent pas à se transformer, soit en rhomboèdres de calcite, si l'eau froide a été employée, soit en prismes d'aragonite, si l'on a eu soin d'opérer à chaud.

Gustave Rose avait encore obtenu les mêmes résultats, en substituant dans l'expérience précédente le carbonate de chaux amorphe au chlorure de calcium.

La lecture du Mémoire original ne laisse aucun doute sur les conditions de cette expérience ; il est évident que les cristaux obtenus ne se sont pas formés par voie ignée dans la masse du fondant, mais qu'ils sont dus à la réaction subséquente de la dissolution saline sur le résidu amorphe ou imparfaitement cristallisé : la liqueur chargée de carbonate de soude réagit sur le chlorure de calcium ou la chaux, en donnant du chlorure de sodium ou de la soude libre et du carbonate de chaux. On peut donner, comme preuve à l'appui de cette formation postérieure des cristaux de carbonate, la possibilité de préparer à volonté, en faisant varier la température, soit la calcite, soit l'aragonite.

L'état de la question étant tel que je viens de le résumer, j'ai pensé que quelques carbonates au moins se laisseraient reproduire sous forme cristalline sans qu'on eût besoin de faire intervenir la pression. Tout le monde sait, en effet, que le carbonate de baryte est indécomposable par la chaleur seule ou, tout au moins, résiste longtemps à la température du rouge blanc. Le carbonate de strontiane même n'est pas détruit au rouge, c'est-à-dire à la température de fusion des principales substances employées comme fondants dans les expériences, par exemple des chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

Il était donc extrêmement probable, quoique aucune expérience n'eût été faite dans ce sens, que ces deux carbonates pourraient être reproduits sous forme cristalline, en appliquant la méthode de double décomposition par voie sèche, inaugurée par Manross et qui depuis a été mise à profit dans un grand nombre de synthèses minérales.

J'ai donc chauffé dans une de mes premières expériences 1^{éq} de chlorure de baryum avec 1^{éq} de carbonate de soude ou de potasse. La fusion s'est effectuée tranquillement au rouge, sans la moindre effervescence; en même temps, j'ai pu constater que la masse fondue est parfaitement limpide; le carbonate de baryte étant peu fusible, l'état chimique du mélange est donc à ce moment le même qu'au début de l'expérience. La masse a été lentement refroidie et reprise par l'eau; on remarque que le liquide est formé d'une dissolution parfaitement neutre de chlorure de sodium ou de potassium, tandis que la poudre restant sur le filtre est du carbonate de baryte. La double décomposition s'est effectuée pendant la fusion, comme on peut le voir, en suivant des yeux le refroidissement : un peu avant la solidification totale du mélange, un précipité apparaît et trouble la masse. La partie insoluble dans l'eau préexiste donc bien à la dissolution partielle de la matière fondue; le carbonate de baryte préparé ainsi présente au micro-

scope des formes cristallines arborisées, plus ou moins développées suivant la lenteur du refroidissement.

J'ai alors essayé de faire naître les mêmes cristaux en partant du carbonate de baryte amorphe et du chlorure de sodium ou de potassium, ces chlorures étant employés en excès. Par analogie avec d'autres expériences synthétiques, on pouvait prévoir la réussite de l'opération.

J'ai projeté par petites portions une partie de carbonate de baryte précipité dans dix parties de chlorure de sodium en fusion; aucune effervescence ne se produit et, si l'on pousse un peu la température, le carbonate se dissout complètement. Puis, lorsque la température s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, la masse se trouble et un précipité cristallin prend naissance. Cette température est maintenue quelques minutes; le tout est abandonné à un refroidissement complet et repris par l'eau chaude. On obtient ainsi une liqueur neutre de chlorure de sodium, et l'on recueille un résidu entièrement cristallisé.

Après épuisement complet par l'eau distillée et parfaite dessiccation, je me suis assuré, en transformant le produit en sulfate de baryte, que sa composition est bien celle du carbonate neutre de baryte, soit 77,6 pour 100 de baryte. La densité est normale.

Voici comment la substance se présente à l'examen microscopique : une partie est toujours mal cristallisée et forme tantôt des arborisations en barbes de plume, tantôt des globulites. Mais il est très aisé, par lévigation, d'éliminer les portions imparfaitement cristallines. Le carbonate de baryte (*fig.* 6) forme des lamelles nacrées de plus de 1^{mm} de diamètre pour une épaisseur de quelques centièmes de millimètre : leur contour est un hexagone orthorhombique presque régulier. La face suivant laquelle a lieu l'aplatissement étant notée p (001), les côtés prennent les symboles g^1 (100) et m(110). Le biseau $e^{\frac{1}{2}}$(201) se re-

marque sur l'arête pg^1. Posés à plat sur le porte-objet, les cristaux offrent des teintes de polarisation très faibles et s'éteignent suivant g^1. La lumière convergente fait voir des axes optiques peu écartés s'ouvrant dans ce dernier plan. La bissectrice aiguë normale à p est négative, et l'on peut s'assurer que $\rho > v$. On constate de plus des macles suivant m, se traduisant par de fines lamelles hémitropes dessinant un réseau à 62° environ. D'autres cristaux en

Fig. 6.

Withérite.

plus petit nombre sont allongés parallèlement aux faces du prisme; ils se couchent suivant h^1 (010) et dans cette position présentent de profil le pointement $e^{\frac{1}{2}}$ (201). Ils sont fréquemment arborisés, soit à angle droit suivant p, soit suivant $e^{\frac{1}{2}}$. Les couleurs de polarisation de ces prismes sont très vives et rappellent celles de la calcite.

On prépare des cristaux de tous points semblables en prenant comme fondant le chlorure de potassium ou un mélange des deux chlorures alcalins.

Les caractères qui viennent d'être décrits permettent d'affirmer que le carbonate de baryte obtenu est identique

avec la withérite, substance orthorhombique dans laquelle on a $mm = 117°48'$ et où se remarquent, au même degré que dans les cristaux artificiels, les groupements multiples tendant à donner à l'ensemble une symétrie pseudo-hexagonale. L'explication du phénomène, qui a amené la cristallisation du carbonate de baryte, réside évidemment dans la double décomposition mutuelle au rouge des deux sels réagissants, laquelle, lors du refroidissement, est suivie d'une réaction inverse. Les chlorures en excès favorisent la cristallisation comme dans les expériences de Manross, etc., et, de plus, ils s'opposent à la destruction du carbonate de baryte par la vapeur d'eau provenant du foyer.

La même méthode s'applique avec non moins de succès à la préparation du carbonate de strontiane présentant tous les caractères de la strontianite naturelle ; les conditions de l'expérience sont identiques à celles que j'ai décrites. Les dimensions du produit sont les mêmes que celles de la withérite artificielle; mais aucun échantillon ne m'a offert l'aspect de tables aplaties suivant p. Or la strontianite possédant des axes optiques très rapprochés avec une bissectrice négative perpendiculaire à cette face, l'allongement des cristaux artificiels n'est pas favorable à l'observation de ces axes : aussi n'ai-je pu la faire jusqu'à présent. Les cristaux (*fig.* 7) affectent constamment l'aspect du second type de ceux de withérite, c'est-à-dire de prismes allongés à extinction longitudinale et double réfraction très marquée avec caractère négatif. Le pointement aigu $e^{\frac{1}{2}}$ les termine fréquemment ; comme il se répète presque toujours dans le même échantillon, il en résulte pour le contour des individus cristallins un aspect dentelé caractéristique. D'ailleurs, il n'est pas rare de voir des arborisations soit à angle droit suivant p, soit suivant $e^{\frac{1}{2}}$.

La densité de la substance est celle de la strontianite;

la composition est normale et a été contrôlée par la transformation en sulfate de strontiane.

Il était dès lors d'un grand intérêt de rechercher si la méthode ne pourrait être appliquée avec fruit à l'obtention du carbonate de chaux cristallisé; mais une difficulté était à vaincre, la facile décomposition de ce sel par la chaleur. Il est cependant possible de réaliser la cristallisation de la calcite par fusion du carbonate amorphe dans les chlorures alcalins, pourvu qu'on ait soin de ne dépasser que très

Fig. 7.

Strontianite.

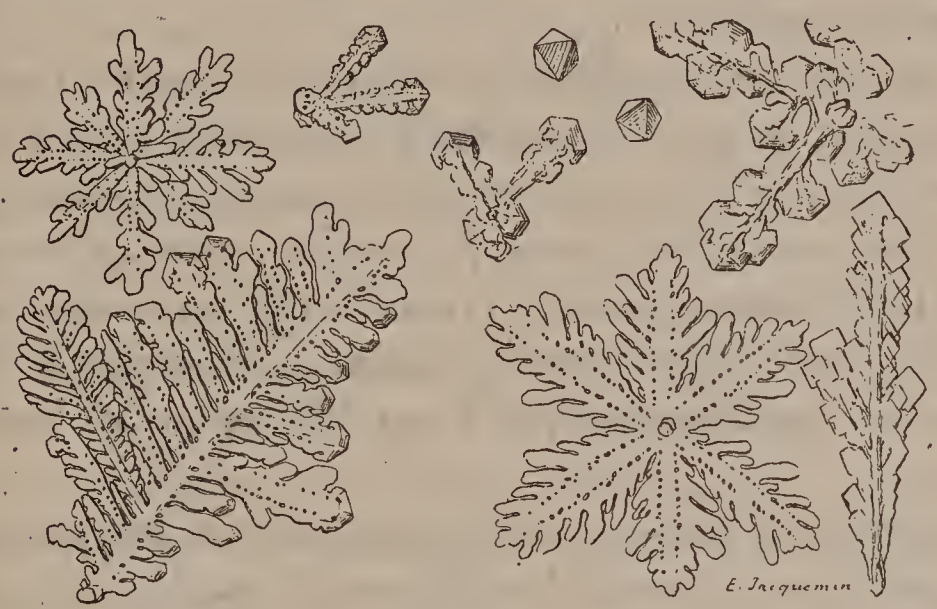
peu le point de fusion de ces sels. Faute d'observer cette précaution, on voit l'acide carbonique se dégager avec effervescence.

Pour bien réussir l'opération, le fondant le plus convenable est un mélange à équivalents égaux de chlorures de sodium et de potassium, lequel fond, comme on sait, à une température plus basse que chacun des deux sels pris isolément. L'expérience peut même être conduite dans un vase de verre vert, la fusion ayant lieu au rouge sombre naissant; il suffit de projeter, comme plus haut, le carbonate de chaux amorphe : un recuit de quelques instants

permet déjà d'apercevoir des individus cristallins reconnaissables, mais très arborisés. Si l'on veut se procurer de beaux échantillons, il convient de prolonger le recuit pendant un quart d'heure. Le lessivage se fait comme plus haut, et l'on se débarrasse par lévigation de la portion la moins cristalline constituée par des globulites et des arborisations en barbes de plume.

La densité du produit est 2,71, soit celle de la calcite; par calcination au rouge blanc, il reste un résidu de chaux

Fig. 8.



Calcite.

pure formant 56 pour 100 de la matière décomposée, ce qui correspond à la formule CaO, CO^2.

L'état cristallin de la substance est déjà bien visible à l'œil nu : on distingue des lamelles nacrées atteignant $0^{mm},1$. Au microscope, on est frappé de la beauté des formes naissantes identiques à celles des cristaux de neige (*fig.* 8). La forme élémentaire de ces groupements est le rhomboèdre basé pa^1 $(10\bar{1}1)$ (0001). Les étoiles hexagonales couchées sur le porte-objet restent constamment éteintes et, si l'on applique la lumière convergente, donnent une croix noire parfaite entourée d'anneaux circulaires. La double réfraction

est très considérable et négative. On ne voit pas de lamelles hémitropes suivant $b^1(01\bar{1}2)$, si fréquentes dans les diverses variétés de calcite naturelle, notamment dans celle des roches. On remarque de belles inclusions alignées comprenant une très petite bulle gazeuse englobée dans un peu de chlorure.

Aucun des cristaux n'a offert de formes prismatiques semblables à celles des carbonates barytique et strontianique, et qui, par conséquent, seraient à rapporter à l'aragonite : il n'est pas étonnant, vu la haute température de l'expérience, que cette variété dimorphe de la calcite n'ait pu prendre naissance.

Je me suis encore efforcé de substituer d'autres fondants à ceux dont je viens de parler. J'avais songé tout d'abord à l'emploi du chlorure correspondant au carbonate qu'on veut faire cristalliser; mais je me suis assuré qu'on n'arrive ainsi à aucun résultat favorable; le carbonate se décompose avec effervescence d'acide carbonique et il se forme un oxychlorure que l'eau décompose en ses éléments.

On peut sans inconvénient dans ces diverses expériences remplacer les chlorures de sodium et de potassium par les bromures et iodures correspondants; l'aspect des cristaux engendrés est le même que précédemment.

Le cyanure de potassium est loin de donner d'aussi bons résultats : il ne paraît pas faire cristalliser les carbonates de baryte et de strontiane; quant au carbonate de chaux amorphe, il le transforme seulement en sphérolithes mal formés et en très petits rhomboèdres semblables à ceux qu'on obtient par voie humide.

Les fluorures alcalins réagissent d'une tout autre manière que les chlorures sur les carbonates alcalino-terreux par voie sèche. Il y a décomposition de ceux-ci avec effervescence, même si l'on a soin d'employer un mélange à équivalents égaux de fluorures de sodium et de potassium.

Après recuit et refroidissement, la partie soluble dans l'eau renferme des alcalis libres et l'on recueille des fluorures alcalino-terreux amorphes ou en très petits cubes. Cette dernière circonstance se présente avec le carbonate de chaux et l'on se trouve ramené aux conditions des expériences de MM. Scheerer et Drechsel ([1]).

J'ajouterai enfin que, si l'on fond dans les chlorures alcalins un mélange à équivalents égaux de carbonates de baryte et de chaux, la cristallisation a lieu comme plus haut; mais ceux-ci, au lieu de se séparer à l'état isolé, s'unissent par voie d'isomorphisme et donnent un produit homogène, identique comme aspect à la calcite artificielle et qui, renfermant la chaux et la baryte en proportions équivalentes, peut être rapporté à l'alstonite. Le produit est sensiblement uniaxe, négatif comme la calcite ; on sait que l'alstonite naturelle, tout en possédant la forme orthorhombique, est constamment formée de macles très multiples suivant *m*, ce qui donne à ses cristaux une symétrie pseudo-hexagonale, d'autant plus frappante que les axes optiques sont presque confondus. On n'aperçoit parmi les cristaux aucun individu qui, par ses formes et ses propriétés optiques, puisse être rapporté à l'espèce dimorphe de l'alstonite, la baryto-calcite, à laquelle son réseau clinorhombique assigne une place à part dans la série des carbonates.

La méthode décrite ci-dessus ne réussit pas avec les autres carbonates, tels que ceux de magnésie, manganèse, fer, zinc, nickel, cobalt, cuivre, etc. Tous ceux-ci sont, en effet, violemment décomposés à une température inférieure à 200°. La dolomie elle-même, projetée dans les chlorures alcalins fondus, donne lieu à une vive effervescence; en reprenant par l'eau, on recueille de la magnésie amorphe et des étoiles hexagonales de calcite pure,

---

([1]) *Jour. für prakt. Chem.* 2e série, t. VII, p. 63.

conforme de tout point à celle qui vient d'être décrite.

Je citerai encore, pour mémoire, un essai sur le carbonate de plomb précipité : ce sel, projeté dans l'azotate d'ammoniaque fondu, se décompose et cède son acide carbonique. Par dissolution de la masse, on voit qu'il s'est formé de l'azotate de plomb en octaèdres réguliers, et aussi un léger résidu insoluble dans l'eau, effervescent aux acides, composé de très petits prismes orthorhombiques raccourcis, terminés par un dôme, polarisant très vivement et s'éteignant en long; peut-être s'est-il constitué un peu de céruse cristallisée, laquelle a échappé à la décomposition.

CONCLUSIONS.

Je crois utile de résumer ici les principales déductions qu'on est en droit de tirer de la série des expériences qui viennent d'être exposées.

1° Le bisilicate de chaux cristallise aisément par fusion ignée, avec certains caractères qui l'éloignent de la wollastonite : notamment, la double réfraction uniaxe positive, la moindre résistance aux acides, la densité plus faible. Le même produit prend naissance, en petite quantité, dans la dévitrification des verres sodico-calciques; il constitue, en outre, les cristaux préparés dans le chlorure de calcium par M. Lechartier. La véritable wollastonite n'a pas été, jusqu'à présent, obtenue à l'état d'échantillons artificiels.

2° La méionite paraît exiger, pour se former, d'autres conditions que la fusion purement ignée.

3° Au contraire, la gehlénite et la mélilite constituent des types très stables, qui se prêtent, en outre, à des substitutions d'éléments assez variées.

4° Le grenat spessartine a été reproduit, pour la première fois, dans mes expériences, en partant de ses éléments; les autres espèces de grenat se sont scindées en

divers produits; la molécule de ces minéraux demande, pour se constituer, des limites de température sans doute très étroites.

5° La rhodonite cristallise très aisément, soit seule, soit associée à la téphroïte et à la hausmannite; on peut employer la fusion simple, ou bien opérer au sein du chlorure de manganèse fondu.

6° Les éléments du sphène, fondus et abandonnés au refroidissement, donnent une masse où l'examen optique permet de reconnaître ce minéral avec ses propriétés caractéristiques. Les formes en sont toujours assez imparfaites; il en est de même si la fusion a lieu en présence d'autres silicates, pourvu qu'ils ne soient pas plus basiques que le sphène, autrement celui-ci se détruit et cède la place au bisilicate de chaux et à la pérowskite.

7° Les carbonates alcalino-terreux amorphes revêtent l'état cristallin avec une extrême facilité, sans se décomposer, lorsqu'on les recuit à la pression ordinaire dans un bain de chlorure de sodium ou de potassium en fusion. La liquéfaction totale au rouge des sels réagissants prouve que la double décomposition intervenant entre eux est la cause de la cristallisation des carbonates à cette tempé rature.

SUR L'ABSORPTION SÉLECTIVE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE;

PAR M. S.-P. LANGLEY [1].

Traduit par M. GUSTAVE RICHARD,
Ingénieur civil des Mines.

INTRODUCTION.

En l'année 1800, sir William Herschel publia, dans les *Philosophical Transactions*, ses remarquables recher-

[1] *The selective Absorption of solar Energy* (*American Journal of Science*, mars 1883).

ches sur la chaleur obscure, qui l'amenèrent à conclure que la chaleur est une entité distincte de la lumière.

Cette idée fut modifiée par les écrivains postérieurs à Herschel, d'après ce fait que chaque rayon de chaleur possède trois qualités, chaleur, lumière et action chimique, et un grand nombre de savants modernes sont arrivés à cette conception plus élevée, que la chaleur, la lumière et l'action chimique ne sont pas tant des qualités inhérentes à chaque rayon que des modes de la manifestation d'une commune énergie, ou, en termes plus généraux, que les mêmes ondulations éthérées produisent la chaleur, la lumière ou l'action chimique, suivant la nature absorbante de la substance qui les reçoit.

Néanmoins, on ne peut pas encore dire que ces opinions soient universellement adoptées par les physiciens.

Le Dr J.-W. Draper a, dès longtemps, fait remarquer que le maximum de chaleur ne se trouve pas nécessairement, dans tous les cas, au-dessous du rouge, bien qu'il en soit ainsi dans les spectres des prismes, et qu'il devrait se trouver, avec un spectre normal, dans l'orangé. Il était impossible de vérifier ces conclusions relatives au spectre normal par aucun des moyens en sa possession; il lui fut impossible, même avec les thermopiles les plus sensibles dont il disposait, d'isoler la chaleur sensible, émise par une seule des divisions d'un spectre de diffraction. Il ne put ainsi que présumer les résultats que lui auraient fourni des mesures plus complètes, mais il résulta, de ses expériences, que l'on pourra, s'il devient jamais possible de mesurer des quantités de chaleur aussi faibles, vérifier ces conclusions sur les rayons séparés d'un spectre de diffraction.

Personne n'a pu, autant que je sache, réussir, jusqu'ici, à mesurer autrement qu'en gros la chaleur d'un spectre de diffraction (réseau), par exemple, en concentrant sur une pile les moitiés inférieures et supérieures du spectre;

les résultats ainsi obtenus, tout en ayant une certaine valeur, sont d'un tout autre intérêt que ceux que l'on pourra espérer, lorsqu'il sera possible de mesurer séparément, et avec une grande approximation, l'énergie de chaque longueur d'onde.

Ayant consacré de nombreuses années à l'étude de la chaleur rayonnante du Soleil au moyen de la thermopilé (pile thermo-électrique), j'ai été conduit à espérer pouvoir réussir mieux que mes prédécesseurs, grâce à ma longue pratique des précautions qu'il faut prendre avec cet instrument et à la possession des appareils les plus délicats. J'ai trouvé néanmoins que, tout en obtenant des résultats, ils étaient trop confus pour être d'une grande valeur, et que la Science ne possède encore aucun instrument capable de mesurer avec succès d'aussi faibles quantités de chaleur rayonnante, car la chaleur moyenne du spectre de diffraction n'atteint pas, dans les circonstances les plus favorables, le dixième de celle du spectre prismatique et se trouve, en général, bien inférieure.

Sous l'impulsion de cette nécessité pressante, j'essayai d'inventer un instrument plus sensible que la pile, et en même temps plus exacte, qui pût être essentiellement un *mesureur,* et non pas seulement un indicateur, de la présence des faibles radiations; je fus ainsi amené, après une année d'expérimentation continuelle, à la construction du bolomètre (βολημετρόν) qui a été décrit en détail dans les Comptes rendus de l'*American Academy of Arts and Science,* vol. XVI; 1881 (1).

J'ai repris, avec cet appareil, mes expériences sur le spectre de diffraction, et j'ai pu obtenir, le 7 octobre 1880, la première trace indiscutable d'une chaleur mesurable dans une radiation assez mince pour être considérée comme linéaire.

---

(1) Voir sur le bolomètre les *Annales de Chimie et de Physique* d'octobre 1881, p. 275, et le Traité du *Soleil* de Joung, p. 245.

Je passai presque toute l'année 1880 à modifier mon instrument ou à exécuter des mesures qui promirent, pour la première fois, d'amener des résultats de valeur.

On verra qu'ils fournissent presque la totalité des données expérimentales que le sujet comporte, à savoir, que chaque rayon, dans la région chimique visible ou calorifique, est susceptible de se manifester par de la chaleur, et que le maximum de chaleur se trouve, dans le spectre normal, auprès du jaune.

De plus, en répétant toutes nos observations deux fois par jour, à des heures où l'absorption atmosphérique est très différente, nous avons pu calculer, pour la première fois, la valeur de cette absorption pour chaque rayon séparé du spectre. Ces recherches sont nécessairement longues et difficiles, mais elles ont donné des résultats très inattendus; le lecteur qui désirerait passer immédiatement à l'énoncé de ces résultats les trouvera dans le Résumé qui termine ce Mémoire.

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les mesures opérées avec les réseaux présentent l'inestimable avantage de nous permettre de fixer les longueurs d'onde de tous les rayons mesurés; mais, tandis que la chaleur d'un spectre de réseau est, comme nous l'avons dit, au plus égale au dixième de celle d'un spectre de prisme, cette dernière est, elle-même, presque insensible, quand on la mesure sur des bandes suffisamment étroites pour être considérées comme à peu près homogènes. Les difficultés des mesures de la chaleur des réseaux sont considérablement accrues par le recouvrement (*overlapping*) des spectres. J'ai employé, pour ces premières mesures, qui portèrent sur des longueurs d'onde de $\frac{1}{1000}$ de millimètre [1],

---

[1] Dans ces mesures, on a pris pour unité de longueurs d'onde le

deux des admirables réseaux de M. Rutherford, renfermant, l'un 681 traits par millimètre et l'autre 340, tracés tous deux sur du métal de miroir.

J'employais une fente à la distance de 5^m, sans aucun collimateur, et je maintenais le réseau perpendiculaire à l'axe optique : on voit que les rayons ne traversaient ainsi aucun autre milieu absorbant que l'atmosphère du Soleil et la nôtre.

Les rayons du réseau tombaient sur un miroir concave, de distance focale principale de 1^m environ et étaient ensuite concentrés sur l'ouverture du bolomètre, en formant un petit prisme qui descendait dans la chambre de l'instrument et tombait sur le fil du bolomètre. A mesure que ce fil se déplaçait le long du spectre, parallèlement aux raies de Fraunhofer, ses coïncidences avec elles étaient indiquées par des abaissements de sa température et des déviations du galvanomètre. Cet appareil est également sensible aux radiations visibles et invisibles.

Il importe de remarquer qu'aucun écran n'était interposé entre le bolomètre et le réseau, car la température même d'un écran interposé, puis retiré, affecterait des mesures aussi délicates. Pendant toute la durée de l'expérience, le bolomètre est exposé sans interruption aux radiations du réseau, qu'elles en émanent ou qu'elles en soient réfléchies. L'interruption de la radiation solaire est effectuée à l'autre extrémité de l'appareil, à 5^m au delà du réseau même.

Avec les réseaux employés, l'un des seconds spectres est très faible, presque nul; les rayons du second spectre sont nécessairement superposés à ceux de double longueur d'onde dans le premier, et, comme toute trace de radiation solaire disparaît, au niveau de la mer, vers $\lambda = 0^\mu,3$ de

---

micron (μ) $= \frac{1}{1000}$ de millimètre ou 10000 fois l'unité d'Angström : la longueur d'onde de l' « A » de Fraunhofer devient ainsi $0^\mu,76$.

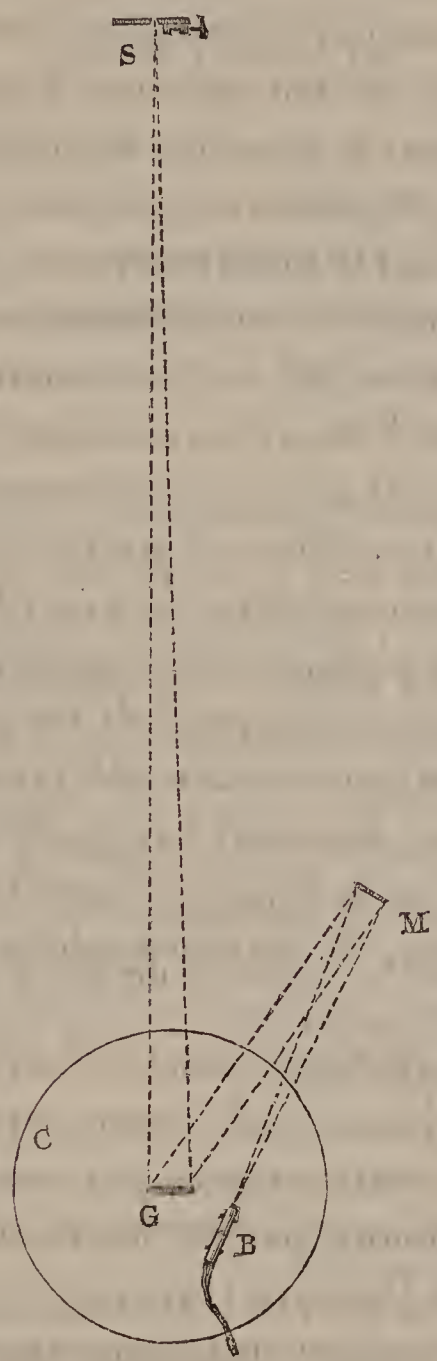
l'ultra-violet, il en résulte que nos mesures peuvent s'étendre, dans le premier spectre, jusqu'à $\lambda = 0^{\mu},6$, ou même plus loin, sans que nous ayons aucunement à craindre de les voir troublées par la présence du second spectre, fût-il même puissant. Au-dessous de $0^{\mu},7$, près de la limite du rouge dans le premier spectre, se trouve $0^{\mu},35$ dans le second, et dont la chaleur est encore pratiquement négligeable. Connaissant la quantité de chaleur, dans le second spectre, à $0^{\mu},5$, et sachant que notre point limite de mesure, à $1^{\mu},0$ dans le premier spectre, recouvre $0^{\mu},5$ du second, nous pouvons donc affirmer avec confiance qu'il ne peut s'introduire, de ce fait, aucune erreur considérable, pourvu que l'on ait tenu compte du léger effet de ce second spectre. Il faut aussi faire une correction pour réduire l'effet à ce qu'il aurait été avec un réseau si grossièrement divisé, qu'il n'eût occasionné aucune déviation, en dehors de la fente, d'une portion quelconque du spectre mesuré. Le bolomètre étant maintenu dans une position invariable, par rapport au miroir concave, de manière que l'axe optique de ce miroir bissectât l'angle de son fil central avec l'axe du réseau, on le déplaçait, avec le miroir, au moyen d'une vis tangente, de manière que le spectre parût traverser sa face.

La déviation angulaire actuelle d'un rayon quelconque, soumis à l'expérience, était mesurée par un cercle divisé sur lequel se mouvait un bras portant le bolomètre et le miroir. Je n'en donne pas de description détaillée, parce que l'ensemble de l'appareil fut remplacé plus tard par une disposition plus parfaite; mais on comprendra le fonctionnement de l'appareil que j'ai employé actuellement par l'examen de la *fig.* 1, dans laquelle S représente la fente, G le réseau, M le miroir concave, B le bolomètre et C le cercle divisé.

La lumière venait du miroir argenté d'un héliostat et passait au travers de la fente, à une distance de 5^{m} en-

viron du réseau, fixé au-dessus du centre du cercle d'une lourde machine à diviser, le plan du réseau restant toujours perpendiculaire à la ligne joignant son centre à la

Fig. 1.



fente. Le miroir, le bolomètre et ses annexes étaient fixés à ce cercle mobile.

On tint compte de l'absorption du métal du miroir, mais on ne put le faire qu'indirectement de celle des surfaces de fer du bolomètre, en le comparant à un bolomètre à

surface noircie. On verra bientôt que l'expérience a été répétée tout entière avec un bolomètre noirci, sans affecter aucunement les résultats.

Les longueurs d'onde ont été déduites des angles mesurés par la formule

$$ns\lambda = \sin i + \sin r,$$

dans laquelle

n est l'ordre du spectre;
s l'espacement des traits du réseau;
λ la longueur d'onde de la radiation;
i l'angle d'incidence, égal à 0° dans notre cas,
r l'angle de diffraction.

Dans les premières observations, l'examen du spectre de diffraction, jusqu'à $\lambda = 1^\mu,0$, fit voir que l'énergie de la partie invisible est, jusqu'en ce point, bien inférieure à celle de la partie visible. Les physiciens n'ont, encore aujourd'hui, aucune connaissance précise de l'étendue du spectre solaire normal, mais on suppose, très souvent encore, que le spectre prismatique est théoriquement limité à des dimensions légèrement plus étendues, et l'un des savants le plus au courant de ces phénomènes a considéré cette longueur d'onde $-1^\mu,0$ comme marquant la limite de tout ce qui existe (1).

---

(1) Draper, *On the Phosphorograph of a solar spectrum and on the lines in the infra-red region* (*Proceedings of the American Academy*, vol. XVI, p. 233, décembre 1880).

M. Draper s'exprime ainsi : « Ne rencontrons-nous pas l'objection, que cette longueur d'onde 10750^{m-10} (la limite de la Carte du capitaine Abney) est complètement en dehors de la limite théorique du spectre prismatique? »

Les premières mesures de la chaleur ont été effectuées, on se le rappelle, en comparant les quantités totales de chaleur dans les spectres prismatiques visibles et invisibles, ce qui ne nous fait rien connaître sur les longueurs d'onde, dans aucun cas, et les longueurs d'onde dans la région de chaleur obscure avaient été calculées par de hasardeuses interpolations de formules contradictoires, bien que se prétendant fondées sur la théo-

Il parut d'abord improbable que la chaleur au-dessous du rouge pût être matériellement supérieure, ou même égale, à celle des parties supérieures du spectre; cela conduirait, en effet, puisque la chaleur indiquée par la dernière ordonnée, en $\lambda = 1^{\mu},0$, est très faible, à une extension de la courbe de chaleur, telle qu'on l'obtient d'un réseau, énormément au delà des limites assignées jusqu'alors, par l'expérience, au prisme normal. De nouvelles recherches m'ont, néanmoins, amené à croire que cette extension immense et non vérifiée existe réellement, et à confirmer ainsi indirectement les affirmations de Tyndall et d'autres physiciens sur la grande chaleur de cette région. Il me fut impossible de déterminer exactement sa limite avec les réseaux dont je disposais alors, à cause de la superposition des spectres, mais je fus conduit, il y a deux ans environ, à la suite d'expériences que je ne détaillerai pas ici, à supposer l'existence de la chaleur solaire à une distance de près de quatre fois la longueur d'onde de la raie visible la plus basse A ($\lambda = 0^{\mu},76$) ou à $\lambda = 3^{\mu},0$.

Nous recevons toutes les radiations solaires à travers une atmosphère absorbante, et il est de toute importance de déterminer la puissance de cette absorption sélective pour chaque rayon séparé; on ne l'a jamais même tenté, autant que je sache, à cause des difficultés précitées; cette recherche forme une importante partie du présent Mémoire.

La grande difficulté de cette recherche, une fois que

---

rie. C'est ainsi que Muller a trouvé, par la formule de Redtenbacher, une longueur d'onde de $5^{\mu},0$ pour les rayons calorifiques extrêmes du Soleil; Draper, comme nous venons de le dire, une longueur d'onde de $1^{\mu},0$ seulement, pour ces mêmes rayons. Toutes ces formules (Briot, Cauchy, etc.) concordent bien avec les observations dans le spectre visible, dont elles ont été, en fait, primitivement déduites, mais elles se contredisent, au contraire, grossièrement, lorsqu'on les applique au calcul, par extrapolation, de la position des rayons infra-rouges, dont nous donnons plus bas la position réelle, d'après de véritables mesures.

l'on s'est procuré un calorimètre suffisamment délicat, consiste dans la variation de l'énergie rayonnante transmise par notre atmosphère, même à travers des masses d'air égales. La radiation solaire est, elle-même, sensiblement constante, mais les variations de la chaleur rayonnante actuellement transmise sont notables, même d'une minute à l'autre, sous un ciel d'apparence claire. En fait, le bolomètre voit toujours, si je puis m'exprimer ainsi, des nuages que l'œil n'aperçoit pas. Des mesures opérées sur une source constante de chaleur ont démontré abondamment que ces variations naissantes sont dues, en fait, à des causes extérieures et non pas à l'instrument lui-même.

C'est ainsi que des expériences faites sur une lampe à pétrole placée de manière à donner au galvanomètre la même déviation que le Soleil ont indiqué, pour une seule observation, une erreur probable de moins de 1 pour 100.

Les variations indiquées d'une minute à l'autre, sous un ciel à l'aspect clair, atteignent souvent dix fois l'erreur instrumentale probable ; on ne peut l'éliminer qu'en répétant les opérations un grand nombre de fois en des jours différents. Nous avons exécuté, comme on le verra ci-dessous, 29 opérations diurnes de ce genre, dans les séries préliminaires, mais on aurait tort de supposer qu'on les ait obtenues sans en sacrifier un plus grand nombre encore, pour lesquelles l'appareil tout préparé ne put être utilisé, à cause des changements atmosphériques plus considérables encore survenus entre la matinée et la soirée. Même parmi les 29 jours d'observations, que l'on peut considérer comme exceptionnellement beaux, on verra que c'est dans deux cas seulement que le ciel se montra suffisamment constant, le matin et dans l'après-dîner, pour permettre de prendre des séries complètes.

Nous faisions, autant que possible, deux séries de mesures par jour au moyen du spectre, l'une à midi, quand les rayons étaient peu absorbés, l'autre quand ils l'étaient

beaucoup, le matin ou le soir. On admet que la masse de l'air traversée par les rayons est proportionnelle à séc ζ, pour les distances zénithales inférieures à 65°, à

$$\frac{0,1714 \text{ réfraction tabulaire}}{\cos \text{ altitude apparente}}$$

pour les distances plus grandes, et, dans les deux cas, à la pression barométrique actuelle. Cette pression est exprimée en unités dont chacune représente la pression de $0^{m},10$ de mercure au niveau de la mer. La pression barométrique au niveau de la mer étant de $7^{dm},6$ le coefficient de transmission à la pression atmosphérique est désigné par $(t^{7,6})$; il exprime la proportion de la radiation transmise par le Soleil au zénith à un observateur au niveau de la mer; il varie considérablement pour chacun des rayons. Nous voyons ainsi, d'après la Table III, que, des trois rayons solaires dont les longueurs d'onde sont 0,375, 0,600, 1,000, celui dont la longueur d'onde est $0^{\mu},375$, dans l'ultra-violet, laisse absorber 6 pour 100 de son énergie primitive et n'en transmet que 39 pour 100; le rayon de $0^{\mu},600$, dans l'orangé, perd 36 pour 100 et transmet 64 pour 100, tandis que le rayon $1^{\mu},000$, dans l'infra-rouge, ne perd que 20 pour 100 et transmet 80 pour 100.

Observations exécutées à Allegheny, au moyen du bolomètre, sur le spectre solaire de diffraction, avant l'expédition de mont Whitney.

La liste qui suit donne les dates auxquelles les observations bolométriques furent exécutées à Allegheny, jusqu'en juin 1881, pour mesurer la chaleur du spectre et déterminer la transmission atmosphérique par la comparaison des mesures faites le midi et le soir.

Les jours dont les observations à midi furent rendues inutiles pour cette comparaison, à cause des changements

subséquents dans l'état du ciel ou pour d'autres raisons, sont marqués d'un astérisque : on voit que, sur 29 jours d'observations, on n'en put utiliser que 10.

Dates : 1880, 12* novembre, 11* décembre, 18* décembre ; 1881, 12* janvier, 18* janvier, 28 janvier, 2 février, 3* février, 5* février, 17 février, 19* février, 22* février, 26* février, 2* mars, 10* mars, 11* mars, 25* mars, 28* mars, 7* avril, 16* avril, 22 avril, 23 avril, 28* avril, 29 avril, 30 avril, 4* mai, 26* mai, 27* mai, 28 mai.

Le Tableau I donne les déflections galvanométriques observées, réduites à une échelle sur laquelle les lectures sont proportionnelles au courant qui traverse le galvanomètre. On y a désigné par

d' + la déviation du galvanomètre quand le Soleil est haut.
d'' » au Soleil couchant.

TABLE I.

$\lambda =$		$0^{\mu},375$.	$0^{\mu},400$.	$0^{\mu},450$.	$0^{\mu},500$.	$0^{\mu},600$.	$0^{\mu},700$.	$0^{\mu},800$.	$0^{\mu},900$..	$1^{\mu},000$.
28 janvier 1881	d'	"	101	"	374	383	320	221	144	102
	d''	"	43	"	167	268	215	221	166	78
2 février	d'	34	80	215	289	307	293	175	"	93
	d''	3	20	61	104	141	195	91	"	47
17 février	d'	23	62	120	232	260	227	188	"	71
	d''	8	25	58	110	133	151	80	"	39
22 avril	d'	19	43,5	154	236	262	239,5	177,5	123,5	98
	d''	6,5	17	63	119,5	171,5	180,5	122,5	89,5	84
23 avril, a. m.	d'	"	59	152	206	263	227	191	121	94
	d''	"	41	124	189	258	257	187	122	96
23 avril, p. m.	d'	"	59	152	206	263	277	191	121	94
	d''	"	32	103	124	188	198	140	80	66
29 avril, a. m.	d'	13	29	113	151	235	235	139	100	89
	d''	10	22	65	126	156	197	135	93	86
29 avril, p. m.	d'	13	29	113	151	235	235	139	100	89
	d''	5	8	49	62	107	116	72	58	66
30 avril	d'	21	55	121	186	245	259	175	119	90
	d''	18	33	97	148	220	232	166	97	80
28 mai	d'	8	34	99	109	144	134	89	64	52
	d''	"	2	9	27	52	66	61	33	39

La Table II donne la position du Soleil et la masse d'air correspondante pour chacune des séries de la Table précédente.

Dans cette Table, β indique la lecture du baromètre et M est donné par la formule

$$M = \frac{0,0174 \text{ réfraction tabulaire}}{\cos \text{ altitude apparente}}.$$

TABLE II.

DATE de l'observation.	SOLEIL HAUT.				SOLEIL BAS.			
	Angle horaire du Soleil.	Distance zénithale du Soleil.	Baromètre (β').	Masse d'air ($M'\beta'$).	Angle horaire du Soleil.	Distance zénithale du Soleil.	Baromètre (β'').	Masse d'air ($M''\beta''$).
	h m	° ′	dm		h m	° ′	dm	
28 janv. 1881 ..	0.00	58.29	7.45	14,25	2.57	71.28	7.45	23,24
2 fév.....	0.09	57.09	7.39	13,63	3.00	70.45	7.39	22,24
17 fév.....	0.38	52.57	7.43	12,33	2.56	66.09	7.42	18,25
22 avril	0.12	28.13	7.36	8,35	4.36	66.22	7.36	18,32
23 avril, a. m..	0.11	27.49	7.40	8,37	2.45	45.30	7.40	10,56
23 avril, p. m..	0.11	27.49	7.40	8,37	4.26	63.57	7.40	16,85
29 avril, a. m..	0.06	25.50	7.35	8,17	3.11	48.46	7.35	11,15
29 avril, p. m..	0.06	25.50	7.35	8,17	5.23	73.36	7.35	35,73
30 avril	0.04	25.31	7.41	8,21	3.54	56.31	7.41	13,43
28 mai	0.11	19.03	7.32	7,75	5.33	71.14	7.32	22,33

En combinant les observations de chaque jour au Soleil haut et couchant, on obtient, pour les coefficients de transmission atmosphérique t, l'expression

$$\log t = \frac{\log d'' - \log d'}{M''\beta'' - M'\beta'},$$

t désignant le coefficient de la transmission verticale par l'air à une pression barométrique d'un décimètre. J'ai préparé une Table de ces coefficients, mais je n'en donne ici que la valeur moyenne adoptée.

TABLE III.

$\lambda =$	0,375.	0,400.	0,450.	0,500.	0,600.	0,700.	0,800.	0,900.	1,000.
t adoptée (1) ..	0,884	0,892	0,909	0,923	0,942	0,955	0,965	0,970	0,971
$t^{7.6}$.....	0,392	0,420	0,485	0,544	0,636	0,705	0,763	0,974	0,799

Il est important de noter que, contrairement à l'opinion générale, *la transmissibilité de l'atmosphère est ici maxima pour les rayons infra-rouges.*

Toutes les bonnes observations de midi ont été ramenées à un courant de pile uniforme de $0^{amp},25$; et leurs résultats ordonnés en deux séries, une pour les mesures d'hiver et l'autre pour celles du printemps.

Nous ne donnons ici que les résultats moyens de ces Tables.

TABLE IV.

$\lambda =$	0,375	0,400	0,450	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
Hiver d' (moy. de 7 séries).	31	88	190	294	328	259	172	111	91
Printemps d' (m. de 9 sér.).	18	57	139	218	281	271	188	121	94

Les déflexions galvanométriques moyennes de midi, pour l'hiver et le printemps, données dans la Table précédente, nécessitent des corrections : 1° pour la portion superposée du second spectre affaibli que l'on peut considérer, d'après des expérience préalables, comme ayant une intensité égale au $\frac{1}{30}$ de celle du premier ; 2° à cause de l'absorption sélective des surfaces d'argent et de l'une des surfaces du métal du miroir ; 3° pour la diminution de chaleur dans le

(1) t, valeur adoptée.

spectre de diffraction qui augmente avec l'angle de diffraction considéré comme proportionnel à séc 2. On a considéré comme négligeable l'absorption sélective par la matière du bolomètre.

Ces corrections sont exprimées par des coefficients par lesquels il faut multiplier successivement les déviations non corrigées, à l'exception de la première correction qu'il faut soustraire. La seconde correction a été déterminée par des recherches spéciales sur l'absorption métallique, qui formeront le sujet d'un Mémoire séparé.

Je dois ajouter que les recherches exécutées ici, sur l'absorption sélective du noir de fumée, sont encore incomplètes, et que les valeurs que j'ai publiées doivent subir encore une nouvelle correction relative à cette erreur.

TABLE V.

$\lambda =$ corrigé.	0,375	0,400	0,450	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
I (à soustraire).	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{30} \times d._{40}$	$\frac{1}{30} \times d._{45}$	$\frac{1}{30} \times d._{50}$
II (multiplicat.)..	3,005	2,067	1,606	1,448	1,301	1,227	1,192	1,166	1,145
III »	2,000	1,923	1,802	1,695	1,550	1,460	1,408	1,389	1,370
IV »	1,034	1,039	1,051	1,064	1,096	1,138	1,193	1,266	1,366

Nous avons, jusqu'à présent, mesuré la *chaleur*, par laquelle nous entendons l'énergie solaire, telle qu'elle est interprétée par certains agents, comme le noir de fumée et l'argent, dans notre appareil; pouvons-nous, au degré où nous avons éliminé l'absorption sélective particulière à chacun de ces agents, considérer les valeurs qui en résultent comme proportionnelles à l'énergie solaire elle-même? Nous ne saurions penser que nous avons accompli avec exactitude une tâche aussi nouvelle et aussi difficile, mais nous pouvons considérer nos courbes comme une première approximation utile des courbes d'énergie absolue.

Après l'application de ces corrections, les valeurs finales des déviations de midi à Allegheny deviennent les suivantes :

TABLE VI.

$\lambda =$	0,375	0,400	0,450	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
d' (cor.) hiver 1881.....	192,6	363,4	579,3	767,9	724,9	527,9	338,3	215,4	173,6
d'' » printemps 1881...	111,9	235,4	423,7	569,6	621,0	552,5	372,3	238,0	234,6

La masse moyenne de l'air en hiver = 13,88
» au printemps = 9,33 (1)

Nous allons maintenant calculer, à l'aide de ces données, l'énergie des rayons homogènes à l'extérieur de l'atmosphère : nous avons employé, pour cela, la formule

$$\log E = \log d' - M'\beta' \log t,$$

dans laquelle E représente l'énergie d'un rayon quelconque à l'extérieur de l'atmosphère, c'est-à-dire avant l'absorption tellurique, d' la déviation moyenne du galvanomètre à midi, pour ce même rayon, β' la pression barométrique en décimètres de mercure ou la masse d'air dans la verticale, $M'\beta'$ la masse d'air correspondante pour la distance zénithale du Soleil à midi, t le coefficient de transmission adopté.

La Table suivante a été préparée avec les valeurs obser-

(1) On voit que, malgré la présence d'une masse d'air absorbante presque deux fois plus grande qu'au printemps la chaleur communiquée par les plus courtes longueurs d'onde est plus considérable en hiver : il semble probable que la transparence de l'atmosphère, pour les radiations lumineuses, est relativement plus grande en hiver qu'au printemps. Comme il se peut que ce phénomène soit influencé par la prédominance inégale de l'humidité atmosphérique pendant ces deux saisons, il convient de remarquer que la tension de la vapeur d'eau était en hiver de 2^{mm} environ et de 8^{mm} au printemps.

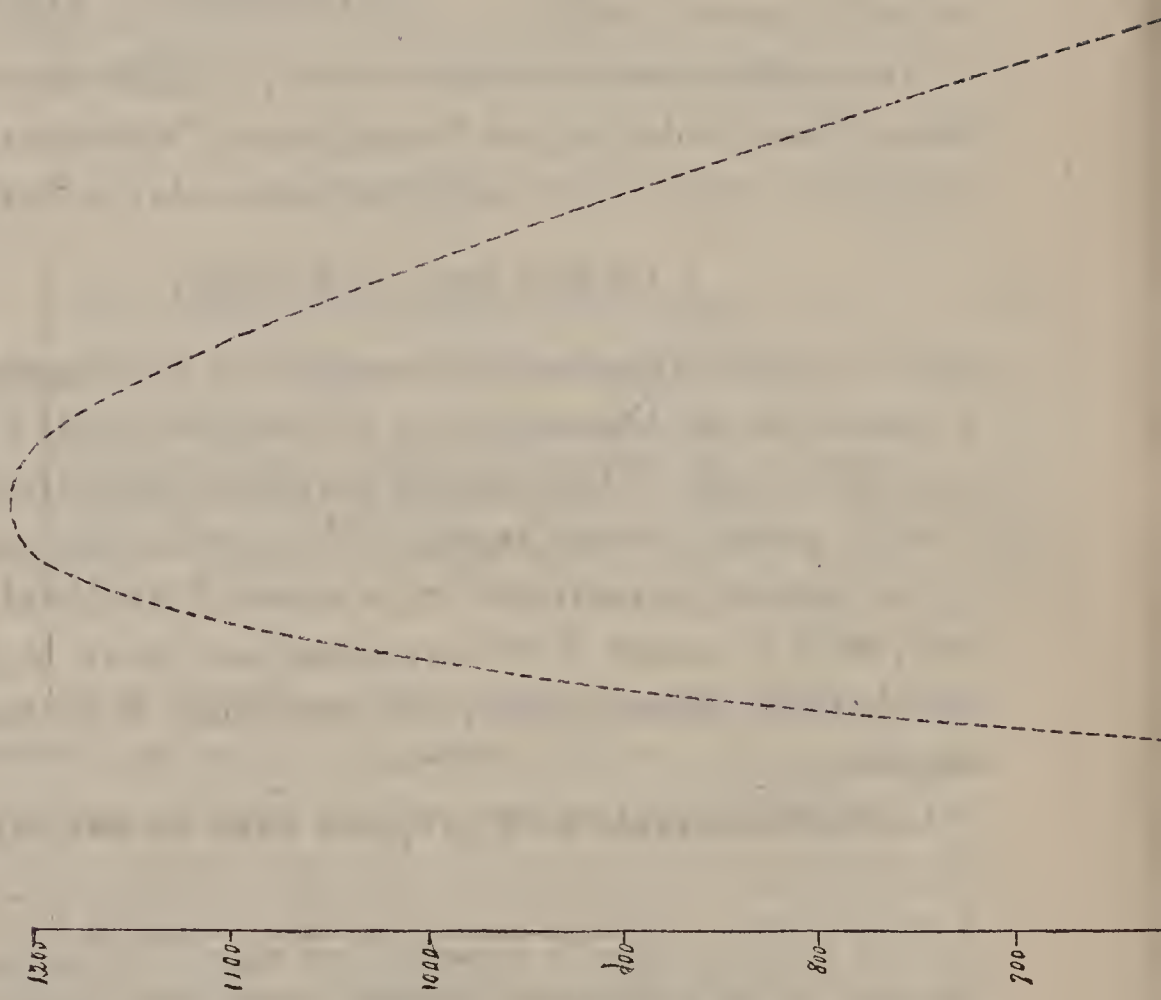
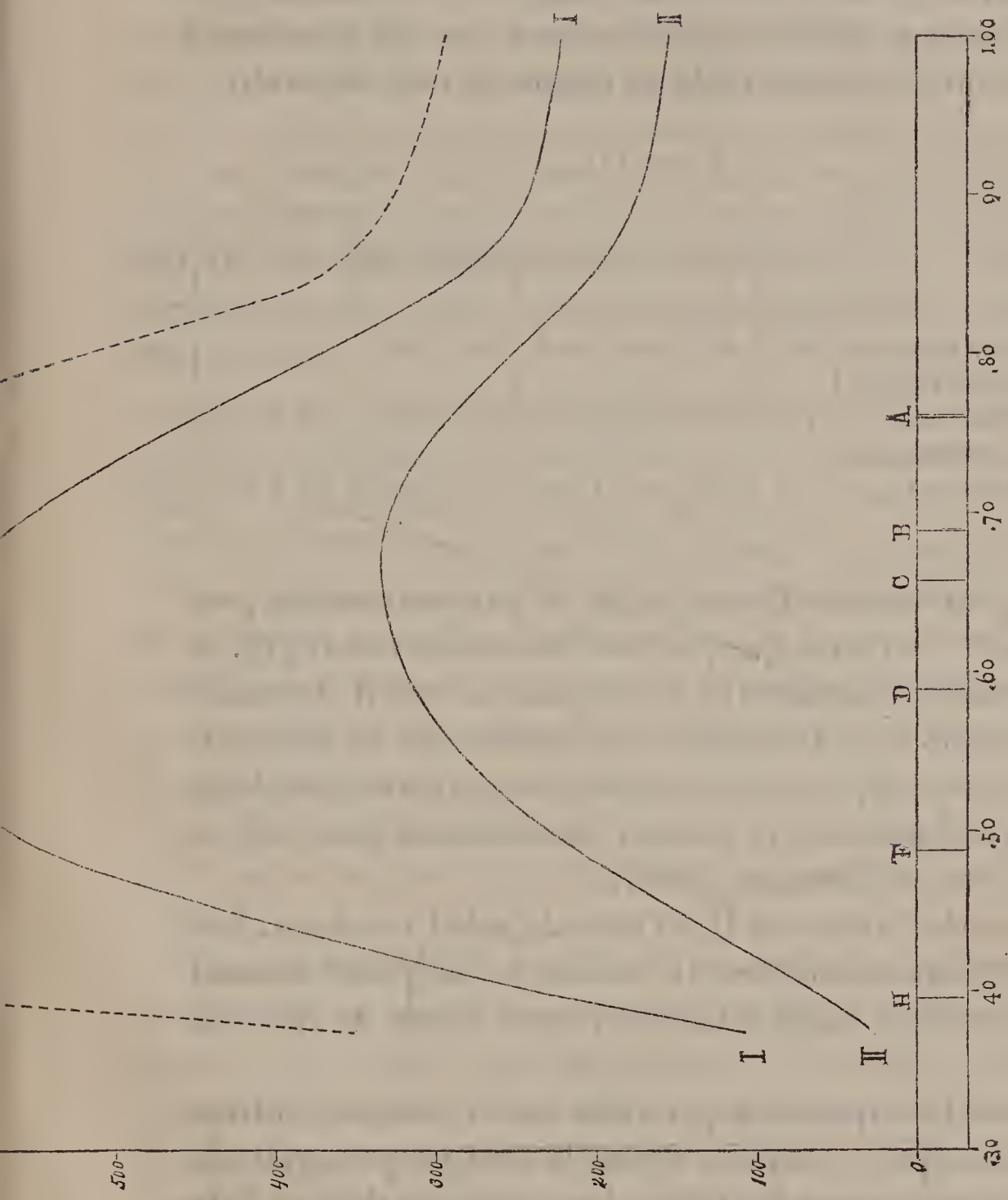


Fig. 2.


500
400
300
200
100
0
I
II
I
II
H
F
D
C
B
A
.30
.40
.50
.60
.70
.80
.90
1.00

vées au printemps de 1881 en employant les coefficients de transmission moyens, pour faire ressortir la relation qui existe à Allegheny entre l'énergie en dehors de l'atmosphère et celles du Soleil à midi et au couchant : les masses d'air absorbantes et variables du couchant ont été ramenées à une valeur uniforme, égale au double de celle du midi.

TABLE VII.

$\lambda =$	0,375	0,400	0,450	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
E = énergie avant l'absorpt.	353	683	1031	1203	1083	849	519	316	309
d' = énergie après l'absorpt. (corrigée Soleil haut)...	112	235	424	570	621	553	372	238	235
d'' = énergie après l'absorpt. (corrigée Soleil bas)....	27	63	140	225	311	324	246	167	167

On peut déduire E de d' et de d'' par les formules précédentes ; c'est ainsi que j'ai tracé les courbes de la *fig.* 2.

La courbe médiane (I) correspond au soleil de midi ; à l'exception de la chaleur au-dessous de la longueur d'onde ($1^{\mu} = 0$), l'aire de cette courbe peut être considérée comme représentant la chaleur actuellement observée au moyen des actinomètres à midi.

La courbe inférieure II est celle du soleil couchant. Son aire est proportionnelle à la chaleur reçue quand le soleil doit percer une masse d'air absorbante double de celle du midi.

La courbe supérieure pointillée est la courbe « ultra-atmosphérique » ; son aire donne la chaleur qui serait absorbée si nos appareils étaient transportés au delà de l'air absorbant, et la distribution de la chaleur avant l'absorption. Connaissant les valeurs, en calories, correspondant à la courbe médiane, nous obtenons facilement la chaleur absolue avant l'absorption, ou la constante solaire.

Il faut remarquer que, si nous avions tenté de calculer

cette dernière valeur en appliquant directement nos formules logarithmiques aux observations actinométriques ordinaires, c'est-à-dire à celles où le thermomètre ne fait qu'enregistrer indifféremment l'effet de l'ensemble des rayons calorifiques, exécutées au midi et au soleil couchant, nous aurions obtenu un résultat tout différent. C'est ainsi que l'on a opéré ordinairement, mais on ne saurait obtenir ainsi un résultat exact, car ces formules exponentielles sont, en théorie, applicables aux rayons homogènes seulement, et l'on s'écarte, dans notre cas, de la théorie suffisamment pour que son application occasionne des erreurs considérables.

Les valeurs de la Table VII ne sont que relatives : pour en obtenir d'absolues, il nous faut les combiner avec les mesures actuelles de la radiation solaire en calories ou en d'autres unités fournies par les actinomètres, à peu près dans les mêmes conditions. Nous obtiendrons ainsi, en même temps, une valeur préliminaire de la constante solaire. Nous trouvons, en prenant la moyenne de nos observations avec les actinomètres de Violle et de Crova pendant les jours les plus clairs, $1^{cal},81$ pour les observations de mars 1881 à Allegheny; c'est la quantité absolue de chaleur représentée par l'aire d'une courbe complète au soleil de midi.

L'énergie distribuée dans tout l'ensemble du prisme a contribué à ce résultat, tandis qu'avec le bolomètre les mesures s'arrêtaient, pour le spectre de diffraction, à une longueur d'onde de $1^{\mu},00$; mais, puisque nous savons, en fait, par des mesures que je donnerai dans la suite, où se termine le spectre effectif, nous pouvons néanmoins prolonger les courbes au moyen de ces mesures et évaluer leurs aires relatives avec une certaine approximation. Nous avons ainsi évalué les aires suivantes, en mesurant celles des courbes et en tenant compte de la surface non tracée au-dessous de $\lambda = 1^{\mu},0$.

Aire de la courbe extérieure au-dessus de $1^{\mu},00$		47,26	73,66
»	au-dessous »	26,49	
»	à midi au-dessus »	26,96	46,96
»	au-dessous »	20,00	

$$\text{Rapport : } \frac{\text{Aire de la courbe extérieure}}{\text{Aire de la courbe inférieure}} = \frac{73,66}{46,96} = 1,569.$$

Nous obtenons alors, en prenant $1^{cal},81$ pour la radiation solaire à Allegheny, avec un ciel clair, $1,81 \times 1,57 = 2^{cal},84$ pour la valeur approximative de la constante solaire.

Nous nous sommes efforcé, dans toutes ces observations, d'éviter d'enregistrer de petites variations, analogues aux raies de Fraunhofer, et de ne donner que la distribution générale de l'énergie. Le tracé des interruptions de l'énergie occasionnées par les raies ou bandes, visibles ou invisibles, constitue une recherche distincte, dont les résultats seront donnés plus bas.

Nous trouvons, d'après ces observations préliminaires, que le maximum de l'énergie se trouve, dans le spectre normal à midi, à la surface de la terre, près du jaune, et que la position du maximum de chaleur ne diffère pas beaucoup, en fait, de celle du maximum de lumière. On sait depuis longtemps que certains rayons ultra-violets et violets sont très absorbés, mais on avait supposé que les absorptions croissaient aussi dans l'infra-rouge, de sorte que la partie lumineuse du spectre était, en somme, la plus transmissible.

Nous voyons maintenant, non seulement combien est énorme l'absorption des rayons violets, mais aussi que les rayons lumineux ont subi, avant de nous atteindre, une absorption plus grande que les rayons calorifiques rouges et infra-rouges. Cette conclusion, contraire à l'opinion courante, est de la plus haute importance, car, si cette chaleur noire s'échappe, par sa radiation, à travers notre atmosphère, plus facilement que n'y pénètre la chaleur

lumineuse, nous devons modifier nos idées relatives à l'action conservatrice de la chaleur exercée par notre atmosphère et aux conditions de la vie sur notre planète.

Autant qu'on peut en juger dans les limites des tracés actuels, cette chaleur obscure ne se dissiperait pas ainsi.

Nous pouvons, grâce aux données maintenant acquises sur la puissance d'absorption des divers rayons, calculer la valeur de la chaleur ou de l'énergie avant l'absorption, ou la constante solaire, par une nouvelle méthode, rigoureusement d'accord avec la théorie. Cette valeur préliminaire montre que la véritable constante solaire est plus grande que celle que l'on admet ordinairement. Le rapport de l'énergie obscure à l'énergie lumineuse est tellement modifié par l'absorption sélective, que nous devons modifier grandement nos évaluations habituelles, non seulement de la chaleur rayonnante du Soleil, mais aussi de sa température effective.

Le Soleil, vu en dehors de notre atmosphère, présenterait une teinte bleuâtre.

En dépit du soin avec lequel on a exécuté les expériences sur lesquelles reposent les conclusions précédentes, il me sembla utile, à cause de la grande importance du sujet et de leur désaccord avec les opinions reçues, de les répéter dans des conditions différant autant que possible de celles dans lesquelles on les avait effectuées. Si les précédentes conclusions sont justes, nous devons trouver des résultats semblables en nous élevant réellement à une grande hauteur, et en y mesurant directement, comme en bas, les absorptions subies par chaque rayon.

EXPÉDITION DU MONT WHYTNEY.

En juillet 1881, une expédition, équipée et munie des instruments nécessaires par l'Observatoire d'Allegheny,

partit sous ma direction, mais avec l'aide des transports de la Guerre et sous la conduite officielle du général W.-B. Hazen, U. S. A. Chief signal officer de l'armée, pour le mont Whitney, dans la Californie du Sud; on y répéta ces observations et d'autres à des altitudes très différentes. Les résultats de ces observations paraîtront bientôt dans une publication officielle, dont le général Hazen a bien voulu m'autoriser à reproduire quelques gravures dans ce Mémoire; il me suffira, pour le présent, de dire que mes conclusions précédentes ont été pleinement confirmées et étendues.

Sur la montagne, à une altitude de 3900^m, on observa, avec le bolomètre, une extension encore inconnue du spectre *prismatique* infra-rouge, dans le voisinage de la grande bande d'absorption marquée par ω sur notre carte du prisme, et au delà; au retour, à Allegheny, on reconnut que l'on pouvait continuer cette observation au bas de l'atmosphère. La générosité d'un citoyen de Pitzburg avait mis l'Observatoire à même d'acquérir, pour l'expédition, quelques appareils spéciaux. Parmi ces appareils se trouvait un sidérostat de Foucault, de mêmes dimensions que celui de l'Observatoire de Paris, mais d'une construction très perfectionnée, et un appareil, le spectro-bolomètre, permettant de mesurer les déviations des rayons invisibles, à moins de $1'$. Le sidérostat a été construit par A. Hilger, de Londres, et le spectro-bolomètre par W. Grunow, de New-York. Ces deux appareils ont très bien fonctionné dans nos nouvelles observations.

Sir William Herschel a démontré, en 1800 ([1]), que la chaleur s'étend au-dessous du spectre visible; il découvrit que la moitié environ du spectre consiste en chaleur lumineuse et l'autre en chaleur obscure. Seebeck et Melloni ont démontré, dans différents Mémoires, que la distribu-

---

([1]) *Phil. Trans.*, 1800.

tion de la chaleur dépend de la substance du prisme, en partie à cause de l'absorption qu'il exerce.

En 1840, sir John Herschel (1) donna un tracé thermographique du spectre invisible, indiquant une absorption inégale au-dessous du rouge.

Le Dr J.-W. Draper observa, en 1842 (2), trois larges bandes dans la région qu'il désigna par α, β, γ. En 1846, MM. Foucault et Fizeau paraissent avoir observé ces mêmes lignes. Le Dr Draper assure (3) que des recherches antérieures le conduisirent à croire que la partie la plus chaude du spectre normal se trouve dans le jaune.

Le Dr J. Muller (4) a donné une construction permettant de déduire la dispersion véritable ou normale en partant d'un spectre prismatique déformé; il suppose que la longueur d'onde du plus extrême rayon infra-rouge est d'environ $1^{\mu},1$, et il résulte, de son diagramme, que près des $\frac{2}{3}$ de la chaleur se trouvent au-dessous de la portion visible du spectre.

Tyndall (5) a indiqué la position du maximum de chaleur dans le spectre prismatique; il pense que la radiation invisible du Soleil est le double de sa radiation visible.

En 1871, Lamansky (6) donne un tracé indiquant trois solutions dans la continuité de la courbe infra-rouge observée au moyen de la pile thermo-électrique; il reproduit l'affirmation commune, que ces rayons infra-rouges sont fortement absorbés par l'atmosphère.

En 1879, M. Mouton (7), dans un remarquable Mé-

---

(1) *Phil. Trans.*, 1840.

(2) *Phil. Mag.*, mai 1843.

(3) *Phil. Mag.*, 1857.

(4) *Annales de Poggendorff*, vol. CV.

(5) *Phil. Trans.*, 1866.

(6) *Monatsbericht Königl. Acad. Vissenschaft.*, Berlin, 1871. (*Phil. Mag.*, 1872).

(7) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 298.

moire, parle de l'existence reconnue de quatre bandes, dans l'infra-rouge, de longueur d'onde $0^{\mu},85$, $0^{\mu},99$, $1^{\mu},23$, $1^{\mu},48$; il donne $1^{\mu},77$ et $2^{\mu},14$ comme des longueurs d'onde qu'il suppose avoir lui-même reconnues.

Si nos tracés sont exacts, il n'y a pas de bande considérable à $1^{\mu},48$, et $2^{\mu},14$, qu'il considère comme la terminaison du spectre, est, en fait, la partie voisine la plus chaude.

Il paraît néanmoins probable qu'il a perçu, par son ingénieuse méthode, l'existence de la bande dont la longueur d'onde est marquée $1^{\mu},37$ sur nos tracés, et qu'il est ainsi parvenu jusqu'à la bande la plus éloignée que l'on puisse observer avec certitude.

Le capitaine Abney exécuta, en 1880, la photographie du spectre prismatique infra-rouge jusqu'à la longueur d'onde $1^{\mu},075$, avec une précision et un détail jusqu'alors inconnus, donnant les longueurs d'onde des rayons pour lesquels il déduit, par une courbe d'extrapolation, la position à $\lambda = 1^{\mu},240$ et indique une bande encore au delà (1).

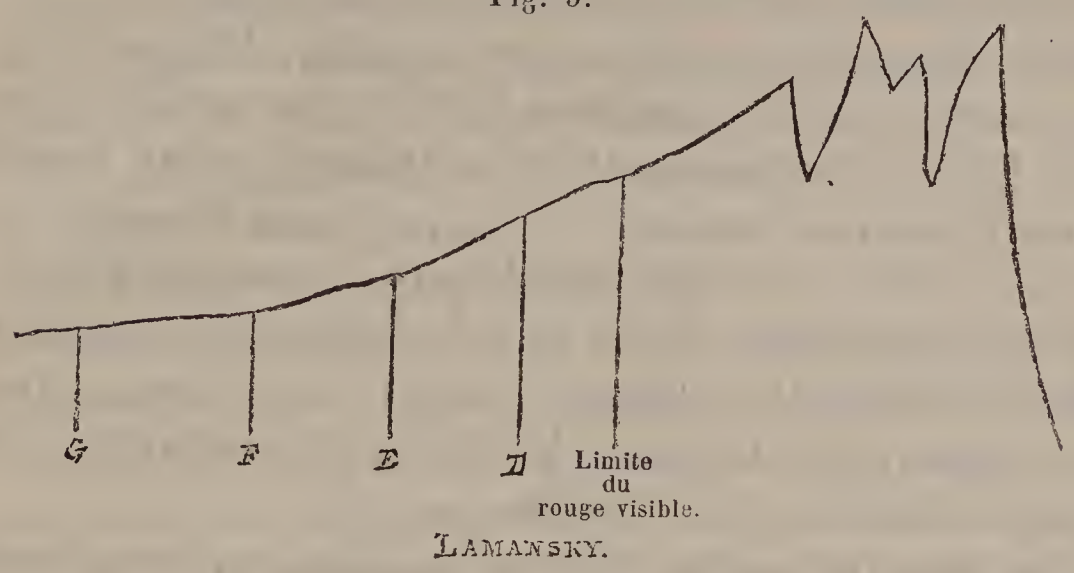
Le capitaine Abney avait auparavant publié une Carte du spectre de diffraction, s'étendant jusqu'à $\lambda = 0^{\mu},9682$. Le Dr W.-J. Draper (2) croit, d'après cette Carte, avoir identifié les raies α, β, γ, qu'il découvrit en 1842, avec les groupes représentés par Abney à $\lambda = 0^{\mu},8150$ à $0^{\mu},8350$, $0^{\mu},8930$ à $0^{\mu},9300$, $0^{\mu},9350$ à $0^{\mu},9800$.

Nous avons reproduit, dans notre tracé, les raies α, β, γ de Draper, telles qu'il les avait placées; il pense que ces raies sont les mêmes que celles de Foucault, de Fizeau et de Lamansky. D'après Draper, la limite inférieure de ses propres recherches, et de celles dont il avait connaissance en 1881, ne s'étendait guère au delà de la longueur

(1) *Phil. Trans.*, 1880.
(2) *Proc. of the American Acad.*; 1881.

d'onde $1^{\mu},000$. Il nous semble probable, néanmoins, que Lamansky descendit plus bas, et nous donnons (*fig.* 3) un

Fig. 3.



tracé de sa courbe, afin que le lecteur puisse la comparer à nos Cartes actuelles.

Ces courtes références n'ont trait qu'à ce qui se rattache immédiatement à notre sujet, et n'ont pas la prétention de présenter un historique de la question.

Observations récentes sur le spectre prismatique invisible.

Après être revenu du mont Whitney, on reprit les observations à Allegheny avec les mêmes instruments que sur la montagne, à chaque jour de beau temps, pendant les six premiers mois de 1882. Ces journées d'observations furent au nombre de 51, dont 4 en janvier, 8 en février, 9 en mars, 9 en avril, 9 en mai, 12 en juin.

Les observations exécutées avec cet appareil très sûr, résultant de perfectionnements dus à deux années de pratique, ne tardèrent pas à démontrer, par une exactitude qui n'avait pas encore été atteinte dans de pareilles mesures, la possibilité de décrire les régions infra-rouges du spectre, considérées comme inconnues avant leur première

observation au mont Whitney. L'extrême finesse du fil du bolomètre, $\frac{1}{5}$ de millimètre, et la grandeur du spectre prismatique employé, rendirent possible, en dépit de sa condensation, de découvrir, dans sa continuité, des lignes et des interruptions qui avaient, jusqu'ici, échappé à l'observation [1]. Le spectre, comme le lecteur le voit d'après les *Pl. A* et *B*, annexées à ce Mémoire, a été dessiné avec l'intention de noter ces interruptions d'énergie, intentionnellement négligées dans les premières recherches. Le bolomètre montre que les principales raies visibles de Fraunhofer sont réellement *froides;* mais, comme leur effet individuel est faible, on ne l'a pas indiqué dans la partie visible du spectre au-dessus de C.

Le tracé fut presque terminé au commencement d'avril 1882 : après cette date, on continua les observations autant que possible chaque jour, de sorte que toutes les parties des courbes reproduites ici ont été, jusque dans leurs plus petites inflexions, observées de trois à vingt fois, et que l'on a pu, nous l'espérons, éliminer complètement les variations accidentelles dues aux interruptions momentanées de la chaleur solaire par les nuages invisibles.

Le travail bolométrique représenté par les précédentes observations de 51 jours peut être considéré comme divisé en deux parties distinctes, bien que poursuivant des buts analogues :

1° *Déterminer l'absorption sélective générale de l'atmosphère terrestre dans toute l'étendue du spectre, d'après les observations faites primitivement à Allegheny et à mont Whitney.*

---

[1] Néanmoins, comme, malgré sa ténuité, le fil n'est pas absolument linéaire, il sent le froid avant que son axe coïncide avec celui du rayon : il en résulte que les interruptions de la courbe d'énergie sont un peu trop larges, surtout au commencement de chaque dépression : et il est probable que les bandes que nous avons marquées sont réellement dues à une agrégation de raies plus fines.

On a fait, dans ce but, des mesures aux déviations suivantes : 44°30′, 45°30′, 45°53′, 46°12′, 46°30′, 46°45′, 47°30′, 48°00′, 49°00′, 50°00′, 51°00′.

Tous ces points ont été déterminés deux fois; leur ensemble formant des séries d'observations répétées au moins deux fois par jour, à la méridienne et quand la masse d'air est environ deux fois plus considérable; ou trois fois par jour, à midi et quand la masse d'air est $1\frac{1}{2}$, puis $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} = 2\frac{1}{4}$ fois plus considérable.

On remarquera, en se reportant au tracé, que les points choisis pour les mesures coïncident, en général, avec les sommets de la courbe d'énergie; mais on continue à faire des observations spéciales sur la nature de l'absorption dans les intervalles, afin de déterminer si les raies nouvellement observées sont d'origine solaire ou tellurique. La partie du spectre comprise s'étend de $\lambda = 0^{\mu},383$, au-dessus de H, dans le violet, à $\lambda = 2^{\mu},28$ dans la région infra-rouge nouvellement observée, deux octaves environ au-dessous de la raie B de Fraunhofer.

Comme nous pouvons, en fait, constater de la chaleur dans les ondes ultra-violettes, dont la longueur est un peu supérieure à $0^{\mu},3$, la longueur du spectre solaire actuellement observable au moyen du bolomètre s'étend de trois à quatre octaves.

On expose séparément la fente éloignée de l'appareil à chaque observation, et l'on note les déviations extrêmes de l'aiguille du galvanomètre : le galvanomètre est employé, dans toutes les expériences, avec les mêmes conditions de sensibilité. La fente est ouverte de la même largeur, 2^{mm} [1], excepté pour mesurer la très faible énergie de l'extrémité la plus réfrangible du spectre, pour laquelle on élargit la fente sans troubler l'exactitude, à cause de l'ex-

---

[1] On se rappellera que, la distance actuelle de la fente étant de 5^{m}, cette ouverture sous-tend un angle un peu plus grand que 1′.

pansion prismatique correspondante du spectre lui-même. On emploie d'ordinaire le même bolomètre, ayant, dans ce but, une ouverture de 1^{mm} effectif, excepté pour les mesures à l'extrémité la plus réfrangible du spectre, où l'on ouvre en grand la fente du bolomètre.

Ces observations sur l'absorption de différentes masses d'air, pour chaque rayon du spectre, fournissent évidemment le moyen de déterminer la courbe à l'extérieur de l'atmosphère par la méthode précédemment indiquée; elles nous permettent aussi de dresser une Carte de l'ensemble du spectre, mais on ne les emploie qu'incidemment à cet effet.

2° L'autre classe d'observations a principalement pour objet de *tracer une carte du spectre s'étendant de la raie* C *à la limite inférieure de l'infra-rouge.*

On y arrive au moyen du bolomètre linéaire constitué par un seul fil de $\frac{1}{5}$ de millimètre d'épaisseur. Après avoir préparé un tracé grossier du spectre infra-rouge, on parcourt plusieurs fois en un jour une très petite partie du spectre comprise, par exemple, dans une déviation de 15′, répétant les observations à chaque minute d'arc, avec une ouverture et une fermeture séparées de la fente, et en notant, chaque fois, la déviation totale de l'aiguille du galvanomètre.

Ces observations sont numérotées et reportées sur les Cartes correspondantes, tracées sur grand papier. On décrit ainsi plusieurs fois, en des jours différents, la même région étroite, et l'on soumet à un examen très rigoureux les différentes Cartes, de façon à rejeter ou à réexaminer tout ce qui ne leur est pas commun : on arrive ainsi à étudier tout l'ensemble du prisme. Ces Cartes sont tracées à une échelle linéaire quatre fois plus grande que celle de leur reproduction sur les Planches de ce Mémoire.

En outre, on a pu, dans quelques journées claires, reporter sur la Carte des tracés correspondant directement

aux mouvements de l'aiguille du galvanomètre : à cet effet, un observateur déplacait le spectro-bolomètre sur toute l'étendue du spectre au moyen de la vis tangente, en laissant la fente constamment ouverte et le bolomètre toujours exposé ; un second observateur appelait les déflexions du galvanomètre à chaque minute d'arc, à mesure que son aiguille se déplaçait sous les influences des variations de température ; un troisième observateur les enregistrait. On put ainsi tracer jusqu'à huit courbes du spectre prismatique semblables à celles données ci-dessous, entre le midi et le soir d'un seul jour : ces courbes figurent l'action de l'absorption sélective de l'atmosphère sur toutes les parties du spectre, à mesure que ses rayons traversent des épaisseurs d'air plus considérables. Cette troisième méthode, très utile quand on a à prendre, comme dans ce cas, un grand nombre d'observations en un temps très court, est, d'autre part, moins exacte que les méthodes précédemment décrites.

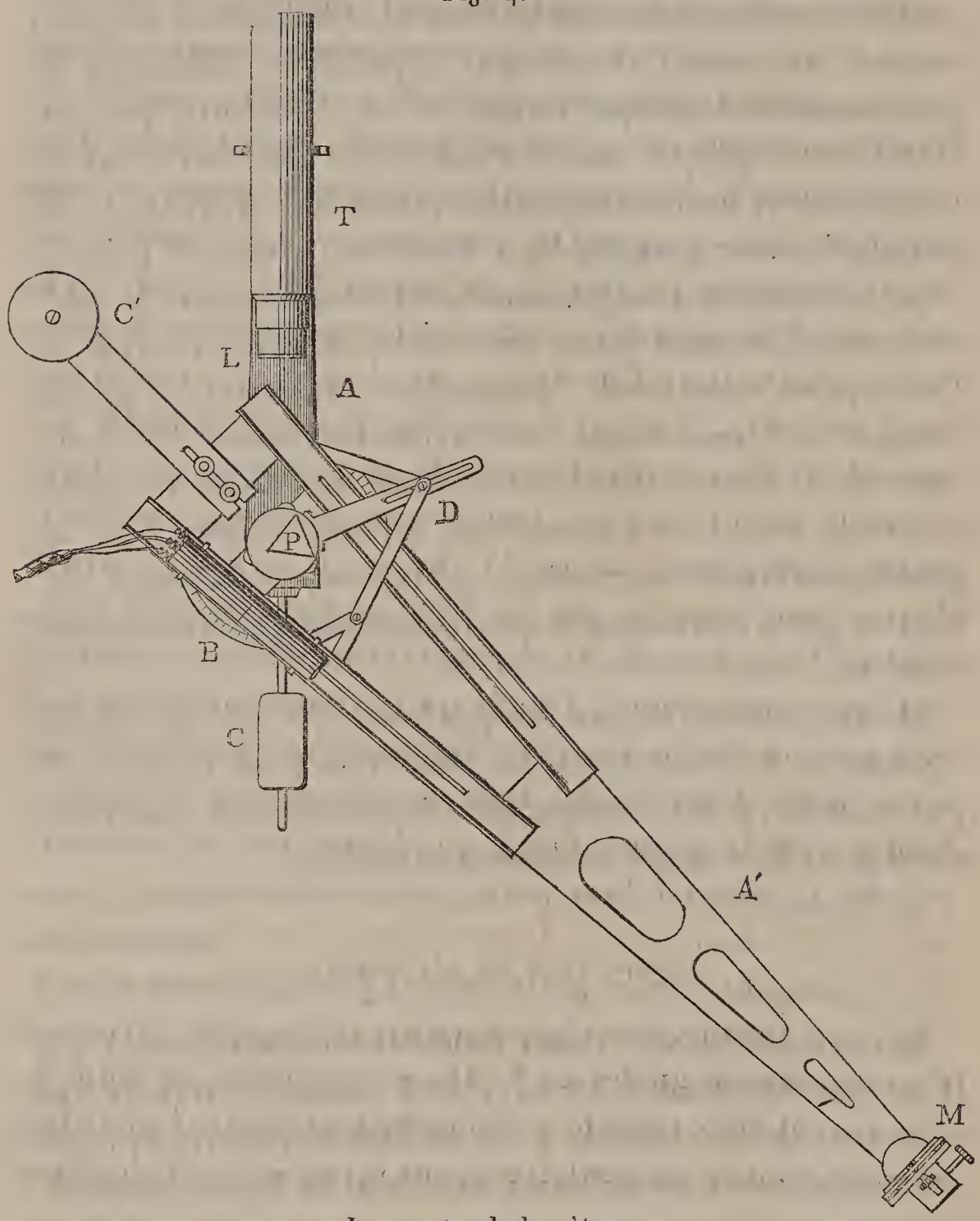
On fait, au moins une fois par jour, un repérage soigné, optique et bolométrique, sur une raie bien connue, C par exemple, pour s'assurer que l'instrument est également exact pour les rayons visibles et invisibles.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Les rayons du Soleil sont réfléchis horizontalement par le miroir du grand sidérostat de Foucault, à travers une ouverture de la muraille nord de l'Observatoire, et reçus sur une plaque munie d'une fente, dont les bords sont mus, de part et d'autre du centre, par une vis micrométrique qui permet de régler parfaitement l'épaisseur du rayon qui la traverse. A $4^{m},50$ de cette fente, à son foyer principal, se trouve une lentille de collimateur L (*fig.* 4) en flint-glass d'une nature spéciale, presque transparent à tous les rayons invisibles mesurés. Cette lentille et la fente sont

ajustées aux extrémités d'un tube T, de $4^m,50$ de long, supporté par des trépieds convenables. Les rayons de la

Fig. 4.



Le spectro-bolomètre.

fente, rendus parallèles par le collimateur, tombent ensuite sur un prisme P [1], de même verre que la lentille, et sup-

[1] Ce prisme, dont les propriétés optiques sont en tout point excellentes, a été construit par M. A. Higler, de Londres. Ses principales constantes

porté par une table circulaire ajustable au-dessus de l'axe vertical de l'instrument que nous avons appelé provisoirement le *spectro-bolomètre*.

Quelle que soit la sensibilité de l'appareil à la chaleur, il est évident que nous ne pouvons tracer exactement les étroites limites spectrales entre les régions chaudes et froides contiguës, à moins de pouvoir fixer leur position avec exactitude. Si nous considérons surtout que ces rayons sont invisibles, et que l'on peut comparer l'ensemble des recherches à une patiente investigation dans l'obscurité, la nécessité d'un appareil enregistrant avec précision le point où se trouve une raie froide ou chaude s'impose d'une façon évidente. Tel est l'objet du spectro-bolomètre qui sera décrit plus particulièrement, de même que les autres appareils mentionnés ici, dans le compte rendu des observations exécutées à mont Whitney, il a été construit, d'après mes données, par M. W. Grunow, de New-York.

Deux longs bras A, A′ tournent indépendamment autour de l'axe susmentionné, l'angle qu'ils comprennent est mesuré par un cercle à vernier donnant une approximation à $10''$ près. L'un de ces bras est dirigé vers la fente et l'autre vers le spectre formé par la lumière au sortir du prisme. Ce dernier bras porte, à son extrémité, un miroir concave M, de $0^m,98$ de distance focale, et, de chaque côté du prisme, une règle parfaitement plane, dirigée vers le centre du miroir, sur chaque partie de laquelle glisse un chariot muni de guides en V. Dans ces guides, au point B, se trouvent deux cylindres d'ébonite renfermant l'un le bolomètre, l'autre un oculaire et un réticule. Le bolomètre

---

sont les suivantes : dimensions des faces polies, $53^{mm} \times 49^{mm}$; poids spécifique, 2,895; angle de réfraction, $62^\circ 34' 43''$, indice de réfraction pour la raie D, 1,5798; indice de réfraction pour la raie H, 1,6070. On a employé, pour déterminer l'absorption du verre pour chaque raie visible et invisible, des prismes d'à peu près les mêmes dimensions et de grande pureté, en cristal de roche, en quartz et en spath.

employé dans ces mesures présente au prisme un seul fil de platine vertical de $\frac{1}{5}$ de millimètre de diamètre, recouvert de noir de fumée, et placé exactement dans l'axe du cylindre d'ébonite par retournement sous un microscope composé. L'oculaire a son réticule centré dans le second cylindre et sert à déterminer optiquement le lieu occupé par le fil du bolomètre, quand son cylindre est dans les guides. L'axe optique du miroir M divise exactement en deux parties égales l'angle compris entre la direction du bras A′ et l'axe des guides, de sorte qu'un rayon tombant sur le centre du miroir, et venant du centre de l'instrument en P, tombe, après réflexion, sur les fils du bolomètre; les bras A et A′ sont équilibrés par les contrepoids C, C′.

Afin d'ajuster l'appareil pour l'observation, on desserre les vis D, on enlève le prisme et l'on amène le bras A′ en ligne avec le long tube. L'oculaire étant placé dans les guides, en B, on amène l'image de la fente sur le fil central : la lecture du cercle divisé doit alors donner le zéro. On déplace alors le bras, comme sur la figure, jusqu'à ce que le miroir intercepte les rayons du prisme, préalablement replacé sur sa table et ajusté par les vis au-dessous. Le prisme est ensuite disposé à la déviation minima, ordinairement pour la raie D_1, puis maintenu automatiquement à la déviation minima pour tous les autres rayons par le triangle articulé D. Lorsque la croix de l'oculaire est fixée sur la raie D, le cercle doit indiquer une déviation de $47^\circ 41' 15''$. Il se forme alors au foyer principal de M, près du prisme, une brillante et pure image du spectre, de 6^{mm} environ de large et de 640^{mm} de long entre les raies A et H; après avoir remplacé l'oculaire par la chambre du bolomètre, on en glisse le chariot sur sa voie, jusqu'à ce que le fil central du bolomètre, placé verticalement et parallèle aux raies de Fraunhofer, vienne exactement au foyer. On peut maintenant mesurer par le bolomètre la chaleur des rayons solaires, dans une partie quelconque du spectre, le galvano-

mètre indiquant par une déviation prononcée son passage sur les principales raies de Fraunhofer, et la déviation étant exactement indiquée par le cercle divisé, pour cette partie du spectre.

Le galvanomètre employé avec le bolomètre est un galvanomètre astatique à réflexion de Thomson, de 20 ohms environ de résistance, construit spécialement par Elliott, de Londres; il est placé sur un support entièrement séparé du bâtiment. L'échelle est cylindrique, divisée en millimètres sur une surface transparente et placée à 1^m du miroir du galvanomètre. Puisque la déflexion totale ne dépasse pas ordinairement 5°, les lectures du galvanomètre ne comportent pas, en général, de réduction. A droite du support du galvanomètre, se trouvent une règle de résistance formant pont de Wheatstone, et d'autres accessoires électriques du bolomètre. Le rhéostat est convenablement disposé près de l'échelle; le galvanomètre à pile, pour mesurer et régler l'intensité du courant employé, se trouve sur un support dans une autre partie de la salle.

Dans l'exécution des mesures pour le tracé du spectre, on place ordinairement un observateur au spectro-bolomètre pour orienter le cercle à la déviation requise, pour s'assurer que la lumière du sidérostat tombe convenablement sur le prisme, et pour admettre la lumière du Soleil, à un signal donné, au moyen de cordes attachées à un couvercle glissant devant la fente par laquelle elle pénètre pour la première fois dans la salle; un autre observateur, posté au galvanomètre, lit les indications correspondantes, un troisième observateur les enregistre sur un livre et donne le signal des expositions au Soleil. Comme toutes ces observations sont faites dans une chambre en partie obscure, on poste ordinairement une quatrième personne à l'extérieur, pour remonter l'horloge du sidérostat et indiquer le passage des nuages aux observateurs de l'intérieur.

EXEMPLE DU MODE D'OBSERVATION.

Comme exemples de mesures de la première classe, considérons les observations faites avec le prisme de Hilger le 22 juin 1882.

L'observation méridienne fut exécutée à $0^h 15^m$; la distance zénithale du Soleil était de $17^\circ 10'$, la masse d'air (1) était 1,047 fois celle de la colonne atmosphérique verticale : la hauteur barométrique correspondant à cette hauteur était de $7^{dm},39$: la masse d'air pour une distance zénithale de $17^\circ 10'$ était donc de $7,39 \times 1,047 = 7^{dm},74$ de mesure.

La distance zénithale du Soleil à $6^h 25^m$, époque de la seconde observation (2), était de $79^\circ,8$. La hauteur du baromètre était la même qu'à midi et la masse d'air, évaluée par la même formule, se trouvait être 5,18 fois plus grande que celle de la colonne verticale, ou de $7,39 \times 5,18 = 38^{dm},27$, de sorte que la masse d'air traversée dans la seconde observation excédait celle de la première de $30^{dm},53$ de mercure.

La déflexion du galvanomètre obtenue dans la partie du spectre dont la déviation est de $44^\circ 30'$, près de l'extrême limite inférieure des observations précédentes et bien au-dessous du rouge visible, était, à midi, de 17 et de 11 dans l'après-midi. Dans le violet, où la déviation est de $50^\circ 00$, les déflexions correspondantes étaient de 4,5 et 0,39. Prenons comme type, pour illustrer notre méthode, ces deux rayons extrêmes et faibles. Considérant d'abord le rayon infra-rouge, nous avons pour la déflexion à midi

---

(1) Calculée par la formule $M = \frac{0,0174 \text{ réfraction tabulaire}}{\cos \text{ altitude apparente}}$.

(2) En général, il n'est pas avantageux de faire les observations à une si grande distance zénithale.

$d_1 = 17$ et au soir $d_2 = 11$; différence des masses d'air traversées $M_2 \beta_2 - M_1 \beta_1 = 30^{dm},53$ qui ont, par leur absorption, produit la différence dans les déflexions. Si l'on désigne par t la quantité d'énergie transmise par une couche d'air équivalente à une colonne de 1^{dm} de mercure, nous trouvons, par la formule

$$t = (M_2 \beta_2 - M_1 \beta_1) \sqrt{\frac{d_2}{d_1}},$$

$t = 0,986$: c'est-à-dire qu'une masse d'air capable d'équilibrer 1^{dm} de mercure dans le baromètre transmet 98,6 pour 100 de l'énergie de cette espèce particulière de rayons. Nous appellerons cette quantité le *coefficient* de *transmission* du rayon.

Connaissant la quantité d'énergie transmise par une pareille couche d'air, nous pouvons déterminer l'énergie transmise par les 7,74 couches de même épaisseur interposées à midi entre l'observateur et le Soleil, ou

$$0,986^{7,74} = 0,895.$$

Les 89,5 pour 100 seulement de la chaleur primitive du rayon, que nous désignerons par E, sont donc parvenus jusqu'à l'observateur à midi, en produisant une déflexion de 17 : on a

$$0,895\,E = 17,$$

d'où

$$E\,\frac{17}{0,895} = 19,$$

c'est-à-dire que notre instrument, placé à l'extérieur de l'atmosphère, aurait indiqué à cette époque 19 au lieu de 17.

Par un procédé semblable, nous trouvons que le coefficient de transmission des rayons violets est de 0,923, d'où il résulte que les rayons ultra-rouges se transmettent plus

facilement que les violets. La quantité de cette radiation violette transmise à midi par l'épaisseur totale de l'atmosphère était de 0,538, d'où l'on déduit, pour son énergie à l'extérieur de l'atmosphère, la valeur

$$\frac{4,5}{0,538} = 8,4.$$

La Table ci-dessous donne les coefficients de transmission, etc., pour ces points du spectre et d'autres observés ce jour-là. La première colonne donne la déviation du rayon observé dans le spectre du prisme employé, la seconde et la troisième colonne indiquent les déflexions obtenues avec le galvanomètre à midi et au soir, la quatrième donne les coefficients de transmission pour une atmosphère supportant une pression de 1^{dm} de mercure, la cinquième la transparence de la totalité de l'atmosphère à midi obtenue en prenant la puissance 7,74 du coefficient de transmission ; la dernière colonne indique l'énergie à l'extérieur de l'atmosphère calculée en déflexions du galvanomètre.

TABLE VIII.

DÉVIATION.	d_1.	d_2.	t.	${}_tM'_2\beta'$.	E.
53°.00′	0,02	0,00	"	"	"
52.00	0,21	0,00	"	"	"
51.00	0,96	0,09	0,925	0,549	1,8
50.00	4,5	0,39	0,923	0,538	8,4
49.30	7,3	"	"	"	"
49.00	13,00	3,0	0,953	0,689	18,9
48.00	43,00	12,5	0,960	0,731	58,8
47.30	72,00	38,0	0,979	0,850	84,7
46.45	158,00	109,0	0,988	0,910	173,7
46.12	209,00	134,0	0,986	0,894	233,8
45.53	175,00	107,0	0,984	0,883	198,3
45.28	122,00	79,0	0,986	0,895	136,2
44.30	17,00	11,0	0,986	0,895	19,0

On a effectué pour chaque journée d'observations des réductions semblables, dont les résultats ont toujours confirmé cette proposition : que l'absorption atmosphérique *diminue* continuellement, à mesure que la longueur d'onde augmente (*voir* la colonne $t^{M}\beta_1$), excepté pour les interruptions précitées, jusqu'à l'extrémité de nos Cartes.

Je donnerai la représentation graphique de ces courbes d'énergie et d'autres courbes extra-telluriques dans un autre Mémoire, de manière à déduire, de la moyenne des observations d'une année, la proportion d'absorption subie par chaque rayon dans le spectre tout entier, visible et invisible.

Je prierai le lecteur désireux de connaître plus en détail l'appareil employé, les observations originelles et leur discussion, de vouloir bien se reporter à la publication officielle que j'ai déjà annoncée. On trouvera, dans ce dernier Mémoire, une description de la méthode employée pour déterminer les longueurs d'onde correspondant aux déviations mesurées, et les formules permettant de déduire, du spectre prismatique, la distribution de l'énergie et l'étendue du spectre sur l'échelle normale.

RÉSUMÉ.

Nous présentons, comme l'un des résultats de nos recherches actuelles, la Carte du spectre prismatique observé à Allegheny avec le bolomètre et représenté sur la *Pl. I*, dont les abscisses sont proportionnelles aux déviations et les ordonnées aux énergies mesurées. La seconde Carte, représentée sur la *Pl. II*, est celle du spectre normal déduit du spectre prismatique : j'ai cru utile de le représenter ici, pour la convenance du lecteur, avant de décrire les moyens de l'obtenir. Les abscisses sont proportionnelles aux longueurs d'onde actuellement mesurées et les ordonnées aux énergies; dans les deux Cartes, les aires

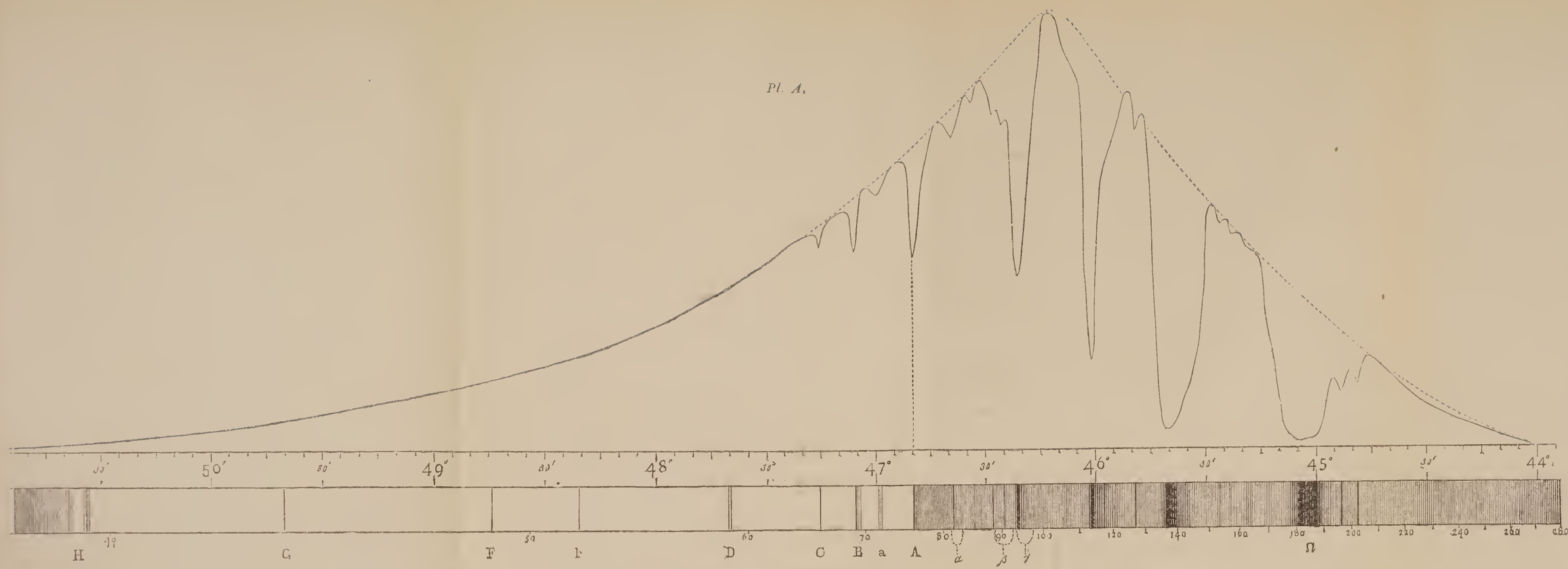
comprises entre les ordonnées correspondant aux mêmes longueurs d'onde sont les mêmes; la différence très caractérisée de leurs contours est due à la distorsion prismatique.

On a pu constater quelques faibles indications de l'énergie solaire au-dessous du point le plus bas de ces Cartes; nous les ferons connaître, avec quelques considérations sur la nature des nouvelles bandes d'absorption, en même temps que des Tables déjà préparées de l'action absorbante de l'atmosphère solaire sur chaque raie du spectre. Ces données feront connaître, je l'espère, avec une approximation suffisante, la distribution de l'énergie avant toute absorption, à sa source, c'est-à-dire, dans la photosphère même.

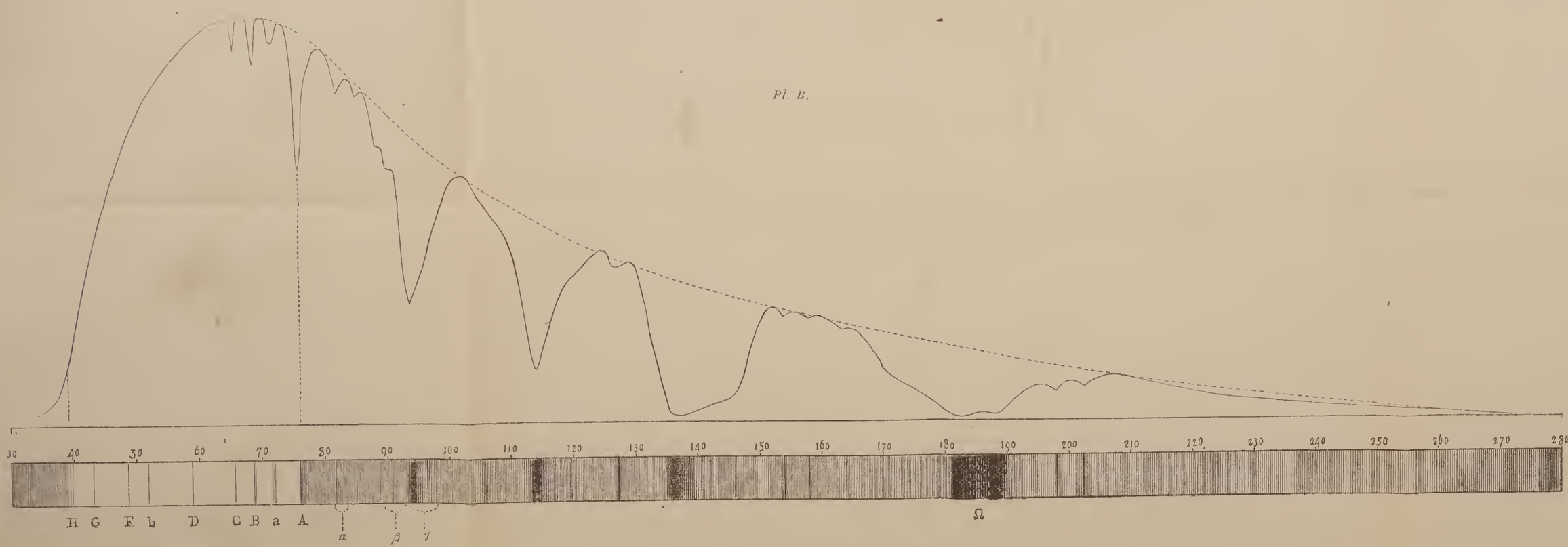
L'étendue de la région nouvellement observée se distingue plus clairement sur la Carte du spectre normal de diffraction. Les Cartes précédentes se terminent tout près de la longueur d'onde $1^{\mu},2$: au delà de ce point, nous considérons comme nouvelles toutes les lignes et les ordonnées que nous avons données comme représentant de la chaleur, à l'exception de la seule bande près de la longueur d'onde $1^{\mu},4$. L'étendue de cette nouvelle région est, à l'échelle normale, beaucoup plus considérable que toute la région, visible et invisible, précédemment connue.

Nous voyons que le spectre prismatique est énormément étendu à l'extrémité violette; pour représenter cette région à l'échelle normale jusqu'à la longueur d'onde $0^{\mu},3$, nous serions conduit bien au delà des limites de notre tracé. La *totalité* de l'énergie actuelle, dans l'ensemble de la région ultra-violette, est néanmoins insignifiante; on le reconnaîtra en se reportant à la Carte normale, sur laquelle la petite surface au delà de la longueur d'onde $0^{\mu},4$ représente la *totalité* de l'énergie ultra-violette.

Nous avons l'habitude de parler des régions ultra-violettes et infra-rouges sans réfléchir à leur énorme diffé-



SPECTRE PRISMATIQUE.



SPECTRE NORMAL OU DE DIFFRACTION.

rence réelle. Le lecteur saisira facilement l'étendue de cette différence, à la simple inspection de la Carte normale, et en comparant la petitesse de la surface au-dessus de la longueur d'onde $0^{\mu},3$ à la grandeur de la région au-dessous de $0^{\mu},7$ environ, 100 fois plus considérable. La région ultra-violette a, néanmoins, beaucoup plus attiré l'attention, à cause de l'expansion prismatique et de l'absorption sélective, par les faibles rayons de cette région, de certains sels d'argent qui permirent de les photographier, tandis que l'énergie lumineuse inférieure, beaucoup plus considérable, ne produit que peu d'impression sur ces sels. Lorsque l'on observe combien la région infra-rouge est comprimée par le prisme, on se rend compte de ce qu'elle ait été longtemps estimée au-dessous de sa valeur. Son étendue réelle est si vaste que nous devons nous habituer à considérer l'expression « dans la région infra-rouge » comme un terme entièrement vague, à moins qu'on ne désigne nettement la partie de la région infra-rouge que l'on a en vue.

Je crois intéressant de résumer maintenant les principaux résultats de toutes ces recherches; ils confirment en général et étendent nos premières conclusions.

1° Dans les mesures exécutées maintenant, pour la première fois, sur des rayons presque homogènes, du spectre de diffraction, nous trouvons que l'énergie maxima se trouve au-dessus du rouge, en fait près du jaune. La situation de ce point varie avec l'altitude du Soleil entre une longueur d'onde de $0^{\mu},55$, par un temps clair et vers le midi, et une longueur d'onde de $0^{\mu},65$, ou plus vers le soir. Sur l'échelle normale, la position du maximum de chaleur dans le spectre ne s'écarte donc pas sensiblement de celle du maximum de lumière. Nous montrerons plus bas comment on peut déduire des résultats semblables du spectre prismatique.

2° En comparant les ordonnées, pour des positions hautes

et basses du Soleil, dans différentes parties du spectre, nous voyons qu'elles croissent inégalement, ce qui indique une grande absorption systématique, croissant vers l'ultra-violet et décroissant vers l'infra-rouge, dont ces ordonnées définissent, à la fois, le caractère et la valeur. Contrairement à l'opinion d'un grand nombre d'observateurs, nous trouvons, d'après ces mesures, que l'absorption augmente, en somme, de moins en moins vite, à mesure que nous descendons au-dessous du rouge jusqu'à un point situé vers la longueur d'onde $2^{\mu},8$. Nous ne prétendons pas nier ainsi l'existence de régions de très puissante absorption locale dans le spectre inférieur ; ces mêmes observations démontrent, en fait, l'existence de nouvelles régions de ce genre, mais, à cette exception près, nous pouvons affirmer qu'en général l'absorption, dans toute l'étendue du spectre visible et invisible, paraît suivre une loi simple et décroître quand la longueur d'onde augmente : il en résulte que l'ultra-violet est, non seulement plus absorbé que le bleu, le bleu que le jaune et le jaune que le rouge, mais que le rouge est plus absorbé que l'infra-rouge, dont chaque degré l'est plus que le degré inférieur.

3° Nous pouvons, par l'emploi de la formule logarithmique ordinaire légitimement appliquée aux ondes homogènes, passer de la courbe pour l'intérieur à la courbe pour l'extérieur de l'atmosphère ; en d'autres termes, nous pouvons transporter virtuellement notre station d'observation en un point au delà de l'atmosphère, et déterminer la distribution de la chaleur solaire avant qu'elle ait été affectée par son action absorbante et inégale. Nous n'avons qu'à grouper les résultats donnés par nos Tables sur l'absorption sélective en un seul graphique, semblable à celui que nous présentons avec nos recherches préliminaires, pour voir que le point de chaleur maxima, *à l'extérieur* de l'atmosphère, se trouve près des longueurs d'onde de 0,50 à 0,55, ou, comme nous sommes autorisé à le

dire, que la portion la plus chaude du spectre, à l'extérieur de l'atmosphère, se trouve plus près du vert que du jaune.

Il est probable, d'après nos mesures, que le Soleil se présenterait avec une teinte franchement bleuâtre à l'œil nu, en dehors de notre atmosphère.

L'atmosphère, que nous sommes habitués à considérer comme incolore, joue donc, en fait, un rôle analogue à celui d'un verre jaunâtre ou rougeâtre, dont la couleur indécise ne serait pas d'un jaune ou d'un rouge monochromatique, mais un composé de toutes les teintes du spectre en proportions inaccoutumées. Si nous n'avions jamais connu d'autre lumière que celle d'un arc électrique vu à travers une glace rougeâtre de cette espèce, nous croirions probablement que cette teinte est la couleur « naturelle » ou propre des charbons mêmes, et qu'elle représente la somme de toutes leurs radiations. Cette teinte répondrait sans doute, chez un homme ignorant de toute autre lumière, à notre notion du *blanc*, de sorte que, tout en étant réellement coloré, le milieu environnant serait, *a priori*, considéré comme sans couleur. De même, l'opinion commune considère l'air comme incolore, bien qu'il doive être, d'après nos observations, très coloré.

Mais, habitués que nous sommes à considérer l'air comme incolore, il est clair que, si nous étions enlevés au-dessus de l'atmosphère, nous considérerions le Soleil lui-même comme coloré, en le voyant pour la première fois sous sa véritable apparence.

Notre lumière blanche n'est donc *pas* la somme de toutes les radiations, mais seulement *d'* une partie des radiations visibles.

4° Nous pouvons, en mesurant l'aire de la courbe pour l'extérieur de l'atmosphère et en la comparant avec l'aire de la courbe dans l'atmosphère, obtenir une valeur de la constante solaire, par une méthode toute nouvelle et d'accord avec la théorie.

Les observations précédentes, de MM. Pouillet et Violle, ont donné respectivement, pour cette constante $1^{cal},7$ et $2^{cal},5$, avec tendance à l'accroissement pour celle de M. Violle; la valeur déduite de nos observations préliminaires est de $2^{cal},84$; le dernier chiffre n'a pas grande importance; la première décimale même est douteuse. Nous sommes en droit de tirer de ces recherches, dans leur état actuel, la conclusion que la constante solaire est en réalité plus grande qu'on ne l'a supposé jusqu'ici, et probablement très peu au-dessous de 3^{cal}. Ce point important sera pleinement discuté, en même temps que les observations du mont Whitney, avec lesquelles je publierai des constructions graphiques complètes, en éclaircissement de nos Tables.

5° Ces observations démontrent que la chaleur existe dans l'ultra-violet extrême et font connaître un changement de température, encore inobservé, dans les raies de Fraunhofer; elles augmentent nos raisons de croire que *toute* l'énergie, dans un rayon quelconque, pourrait se manifester comme chaleur s'il existait un milieu convenable pour recevoir cette énergie; leurs résultats sont jusqu'ici favorables à la conception d'une énergie solaire unique qui se manifeste sous forme de chaleur, de lumière ou d'action chimique, selon le milieu que nous choisissons pour l'observer.

6° Le *rapport* de la chaleur lumineuse à la chaleur obscure est évidemment modifié du tout au tout par l'absorption sélective. On peut déterminer avec suffisamment d'approximation ce rapport au niveau de la mer, en mesurant les deux surfaces des tracés : 1° au-dessus du point où nous croyons que finit le spectre lumineux; 2° au-dessous de ce point. Chaque observateur peut définir ce point différemment, car l'étendue du spectre lumineux dépend beaucoup des précautions prises en l'observant. Si nous supposons qu'il se termine près de B, les $\frac{3}{4}$ de l'énergie doivent être considérés comme invisibles; si on le termine

à l'extrémité visuelle actuelle, beaucoup au-dessous de A, il n'en reste plus que moins de la moitié ; supposons, pour fixer les idées, qu'il se termine en A de Fraunhofer, nous trouvons ainsi :

Énergie lumineuse et ultra-violette...	0,368
» infra-rouge....	0,632
	1,000

Le rapport de l'énergie invisible infra-rouge à l'énergie totale est alors de 0,632, et il y a lieu de considérer cette valeur plutôt comme trop faible; mais si nous déduisons l'espace occupé par les solutions de continuité dans le spectre inférieur, ce rapport devient 0,562, de sorte que l'on peut ainsi considérer l'énergie infra-rouge, au niveau de la mer, comme approximativement égale aux $\frac{3}{5}$ de l'énergie totale. D'autre part, le rapport de l'énergie lumineuse à l'énergie obscure est, en dehors de notre atmosphère, beaucoup plus considérable que sur terre.

Nous concluons, entre autres conséquences de nos observations, que, puisque la chaleur des ondes les plus courtes, correspondant, au sens général du mot, à une température solaire élevée, est si réduite par l'absorption, nous devons non seulement augmenter l'estimation que nous faisons habituellement de la chaleur que le Soleil nous envoie, mais aussi, et de beaucoup, celle de la *température* du Soleil à sa surface.

La petitesse relative de l'énergie correspondant aux grandes longueurs d'onde, dans l'infra-rouge, est due moins à l'absorption qu'à ce que l'énergie solaire s'y trouve véritablement faible : la grandeur de l'énergie de la partie lumineuse du spectre s'y manifeste non pas en raison d'une faible absorption, mais *malgré* une forte absorption, et parce que l'énergie primitive du Soleil s'y concentre plus encore que nous ne pouvons le constater.

Il est probable, néanmoins, que le spectre solaire *s'é-*

tend avant l'absorption, bien que originellement plus faible au-dessous du rouge, *beaucoup plus loin dans l'infra-rouge que ne l'indiquent nos Cartes;* nous pouvons même admettre comme probable que quelque agent de l'atmosphère se présente comme une barrière presque complète à l'entrée ou à la sortie des rayons au-dessous de ce point.

Il faut comprendre que ces recherches ont une portée pratique d'une grande importance. La température de notre planète, et avec elle l'existence de la race humaine et de toute vie organisée sur le globe, semblent, en effet, d'après les conclusions tirées des expériences du mont Whitney, dépendre, bien moins de la chaleur directe du Soleil que de la propriété d'absorption *sélective* de notre atmosphère, qui fait l'objet de nos études, et à laquelle on n'a attaché, jusqu'ici, que peu d'importance.

La discussion de ces points et de quelques autres reste réservée pour un Mémoire suivant. On y trouvera, entre autres, des considérations étendues sur l'importante absorption de la vapeur d'eau, qui seront mieux à leur place avec d'autres sujets; il faut aussi ne pas oublier que les valeurs données dans le présent Mémoire ne sont que des approximations provisoires.

En présentant ces recherches, au nom de l'Observatoire d'Allegheny, je dois constater que les importantes dépenses spéciales qu'elles ont nécessitées ont été supportées par un généreux ami de cette institution, dont le secours nous a seul permis de les accomplir et à qui je rends ce témoignage avec reconnaissance.

Je désire, en terminant, reconnaître que j'ai été aidé, dans ces recherches, par MM. F.-W. Very et J.-W. Keeler, de cet Observatoire, avec une intelligence et un dévouement sans lesquels il eût été difficile de les mener à bon fin.

Observatoire d'Allegheny. — Allegheny, Penn., 30 décembre 1882.

SUR DEUX TYPES DISTINCTS D'OXYDES GLYCOLIQUES $C^nH^{2n}O$;

PAR M. LOUIS HENRY,
Professeur de Chimie à l'Université de Louvain.

Parmi les composés polyatomiques, simples ou mixtes, renfermant des radicaux fonctionnels X, X′, X″, ..., fixés sur des atomes de carbone différents, il y a lieu d'en distinguer de deux sortes, au point de la structure :

1° Des composés où ces radicaux sont fixés sur des atomes de carbone voisins, c'est-à-dire soudés immédiatement les uns aux autres, tels que, pour ne citer que les plus simples ou les mieux connus,

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO(OH) \\ | \\ CH^2(OH) \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CO\text{-}OH \end{array}$$

l'érythrite, l'acide tartrique, la mannite, etc.

2° D'autres, et cela à partir des dérivés tricarbonés C^3, où ces radicaux sont fixés sur des atomes de carbone isolés les uns des autres, non directement soudés les uns aux autres, séparés par des chaînons carbonés intacts, soit, au minimum, par *un seul* chaînon, comme dans

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OH^2\text{-}OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2IO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

soit par plusieurs, deux, trois et même davantage

$COOH$	$COOH$	$COOH$	CH^3
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	$CH(OH)$
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|
CH^2OH	$COOH$	CH^2	CH^2
		|	|
.....	.....	$COOH$	$CH(OH)$
			|
.....	.....	.....	CH^3

Il me semble que les épithètes de *continus* et de *discontinus* sont convenables pour exprimer ces rapports de position et désigner ces deux classes de composés polyatomiques.

Cette différence de position relative des radicaux fonctionnels n'est pas une différence d'un ordre purement spéculatif; elle entraîne et détermine entre les composés où on la constate une différence parfois considérable au point de vue dynamique. On sait combien diffère, au point de vue du caractère *alcool*, le glycol *triméthylénique*, composé *discontinu*,

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2OH, \end{array}$$

de son isomère le glycol *propylénique* ordinaire, composé *continu*,

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^3. \end{array}$$

On sait aussi combien diffère, notamment au point du fait de l'éthérification interne, un *acide alcool continu*,

comme l'acide lactique ordinaire

$$\begin{array}{c} CO-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

d'avec un acide alcool *discontinu*, comme sont les acides *oxybutyrique* γ $CH^2(OH)-(CH^2)^2-COOH$, *oxyvalérique* γ $CH^3-CH(OH)-(CH^2)^2-COOH$, etc.

Ce n'est ni le moment ni le lieu de m'étendre sur les faits particuliers. Je dirai qu'en général un composé polyatomique *discontinu* équivaut fonctionnellement à plusieurs composés monocarbonés distincts, indépendants, libres d'attache les uns aux autres, et se comporte comme tel. Dans les composés *continus*, au contraire, il s'exerce entre les radicaux fonctionnels divers une influence réciproque qui en modifie, d'une manière plus ou moins profonde, le caractère propre. Cette influence réciproque, cette solidarité s'affaiblit, disparaît même dans les *composés discontinus*, et cela d'autant plus complètement que l'éloignement entre les atomes de carbone auxquels les radicaux fonctionnels sont attachés est plus considérable, c'est-à-dire que le nombre des atomes de carbone qui les sépare, en les reliant, est lui-même plus grand [1].

---

[1] On le sait, les hydrocarbures peuvent être regardés comme les composés organiques primordiaux et fondamentaux ; tous les autres en dérivent théoriquement par la substitution à l'hydrogène de *radicaux*, atomes simples ou groupements atomiques, lesquels déterminent la *fonction*.

Entre l'hydrogène restant des hydrocarbures et les radicaux substituants ou fonctionnels, entre ces radicaux eux-mêmes, s'exerce, au sein des molécules carbonées, une influence *réciproque* dont le résultat est de modifier tant l'hydrogène que ces radicaux, d'une manière plus ou moins sensible, dans leurs caractères propres.

Cette influence s'exerce, soit dans un même chaînon carboné considéré isolément, soit entre divers chaînons carbonés distincts voisins.

Je crois pouvoir désigner ce fait général sous le nom de *solidarité fonctionnelle*.

Comme on l'aperçoit de suite, cette question multiple résume dans son

Je me propose, dans cette Notice, de faire ressortir la différence notable qui existe entre ces deux ordres de composés dans un groupe de corps où l'on n'en a pas encore signalé d'exemple jusqu'ici, à savoir, dans les oxydes glycoliques $C^nH^{2n}O$ (1), par l'étude comparative des propriétés

---

ensemble tout un côté de l'activité des composés organiques, je puis même dire de leur vie, car les composés organiques, tant mono- que polycarbonés, sont, sous divers rapports, parfaitement assimilables à des organismes vivants.

On voudra bien me permettre d'ajouter que je me propose d'aborder cette question dans un travail spécial; mon intention est de la traiter, pour autant du moins qu'il soit possible de le faire, à l'aide des faits connus aujourd'hui, faits dont malheureusement il y a bien souvent à constater l'insuffisance.

J'espère pouvoir aussi apporter à sa solution quelques éléments nouveaux tirés de mes recherches personnelles.

Sans vouloir aller plus avant dans l'indication de cette question, je tiens à dire dès à présent que si les faits démontrent la réalité de cette influence et permettent, en bien des cas, d'établir en quoi elle consiste, ils démontrent également qu'elle ne s'exerce au sein des molécules carbonées complexes que dans un rayon fort restreint. En établissant ce fait, j'aurai l'occasion de revenir d'une manière spéciale sur l'existence des composés polyatomiques *continus* et des composés *discontinus*, question que je ne puis qu'effleurer aujourd'hui.

(2) Parmi les combinaisons grasses, on connaît des composés polyatomiques discontinus dans les groupes suivants :

(*a*) *Acides bibasiques* $C^nH^{2n}(COOH)^2$: les acides *normaux*

$$COOH-(CH^2)^n-COOH$$

à partir de l'acide malonique et les acides *non normaux* que l'on peut rattacher à ceux-ci par le remplacement de H des chaînons $\overset{|}{\underset{|}{CH^2}}$ par des groupements C^nH^{2n+1}, etc.

(*b*) *Acides-alcools;* acides-alcools primaires et autres, à partir de l'acide $COOH-CH^2-CH^2-OH$; groupe qui a été l'objet de travaux si remarquables de la part de M. Fittig et de ses élèves.

(*c*) *Glycols* $C^nH^{2n}(OH)^2$, à partir du glycol *triméthylénique*

$$CH^2(OH)-CH^2-CH^2(OH).$$

Le glycol hexylénique diallylique

$$CH^3-CH(OH)-(CH^2)^2-CH(OH)-CH^3,$$

préparé en 1863 par M. Wurtz, est le plus ancien en date dans ce groupe.

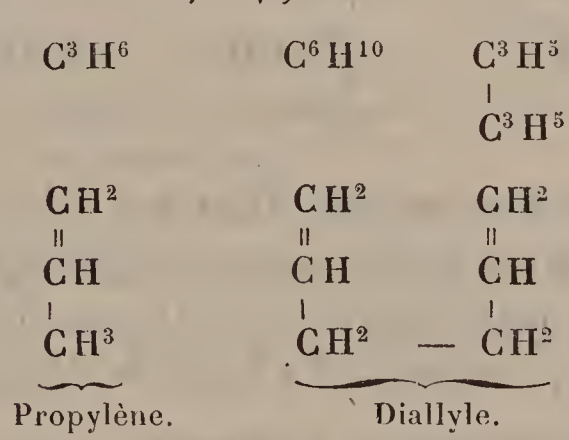
de deux oxydes isomères $C^6H^{12}O$, l'oxyde d'*hexylène diallylique* et l'oxyde d'*hexylène mannitique* (1).

Oxyde d'hexylène diallylique. — L'oxyde d'*hexylène diallylique,* liquide d'un caractère éthéré très marqué extérieurement, bouillant à 93°, est un composé de date relativement ancienne; il a été mis au jour par M. Wurtz, en 1863, dans le cours de ses remarquables recherches sur le diallyle (2). M. Wurtz l'obtenait par l'action du diiodhydrate de diallyle $C^6H^{10}(HI)^2$ sur l'oxyde d'argent.

Ce corps a été refait plus tard, en 1870, par M. W.-J. Jekyll, par l'action de l'acide sulfurique sur le diallyle (3). C'est là son vrai mode de préparation.

A présent que la constitution du *diallyle* C^6H^{10} est nettement et solidement établie (4), il est possible de comprendre quelle est la signification véritable des dérivés diallyliques en général, et notamment celle du composé hexylénique qu'en ont déduit MM. Wurtz et Jekyll, d'assigner à ces composés des formules qui en expriment la structure intime et en représentent les relations naturelles.

Le *diallyle* est un *dipropylène*



(1) L'oxyde de triméthylène $CH^2-CH^2-CH^2$ de M. Reboul est le premier
$\diagdown O \diagup$
et le plus simple des oxydes glycoliques *discontinus*. C'est un corps encore fort peu connu. Je regrette de ne pas l'avoir eu en ma possession pour en faire l'examen.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* (4), t. III, p. 174; année 1864.

(3) *Chemical News,* t. XXII, p. 221; année 1870.

(4) *Voir* les travaux de MM. Wurtz, Sorokine, etc., auxquels je puis ajouter les miens propres.

Il reproduit fidèlement, exactement, complètement, mais en *double,* et c'est là ce qui en fait l'intérêt et lui donne une importance spéciale, les propriétés du propylène lui-même, dans son fragment actif $-CH=CH^2$.

Les composés diallyliques d'addition sont donc, d'une manière générale, des dérivés propyliques *doubles;* sous l'action de divers réactifs, hydracides halogénés, acide sulfurique, etc., le *propylène* fournit des composés isopropyliques, mono-isopropyliques C^3, renfermant le chaînon $\overset{|}{\underset{|}{CHX}}$; sous l'action des mêmes agents et par le même mécanisme, le *diallyle* fournit des composés di-isopropyliques C^3-C^3, renfermant deux fois le chaînon caractéristique isopropylique $\overset{|}{\underset{|}{CHX}}$.

Le *glycol diallylique* est au fond un alcool *di-isopropylique :*

$$\begin{array}{ccc}
C^3H^7(OH) & C^6H^{10}(OH)^2 & \begin{array}{l} C^3H^5(OH) \\ | \\ C^3H^5(OH) \end{array} \\
 & & \\
\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH^3 \end{array} & \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH^2 \text{———} \end{array} & \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH^2 \end{array}
\end{array}$$

L'oxyde d'hexylène de MM. Wurtz et Jekyll, qui en est l'anhydride, comme le démontrent le mode de formation de ce corps et la transformation facile des deux composés l'un dans l'autre, correspond à l'*oxyde d'isopropyle*

$$\begin{array}{cc}
(C^3H^7)^2O & C^6H^{12}O. \\
 & \\
\begin{array}{lcl} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CH & -O- & CH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array} & \begin{array}{lcl} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CH & -O- & CH \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & CH^2 \end{array}
\end{array}$$

A part cette circonstance qu'il constitue un composé carboné *unitaire*, l'oxyde d'hexylène est, au fond, un véri-

table *éther simple,* comme l'*oxyde d'isopropyle,* comme l'*oxyde d'éthyle,* par son mode de formation et par ses propriétés fondamentales.

D'abord par son mode de formation.

1° Les éthers simples, l'oxyde d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle, etc., peuvent être obtenus par la réaction des éthers iodhydriques sur l'oxyde d'argent [1]; de même, l'oxyde d'hexylène s'obtient par la réaction de l'iodhydrine diallylique sur l'oxyde d'argent; c'est la méthode qu'autrefois a employée M. Wurtz.

2° Les éthers simples, l'oxyde d'éthyle et les oxydes des radicaux des alcools $C^nH^{2n+1}OH$, peu carbonés en général, résultent encore de l'action de l'acide sulfurique sur les alcools libres : c'est la réaction qui constitue au fond la méthode de préparation de l'oxyde d'hexylène diallylique, selon M. Jekyll; l'acide sulfurique absorbe aisément, comme on le sait, le propylène en produisant l'acide sulfopropylique $CH^3-CH(HSO^4)-CH^3$, auquel répondent l'alcool isopropylique et son éther simple; il absorbe avec la même facilité le dipropylène ou diallyle, en produisant le même composé isopropylique, mais en double; cela revient à la réaction de l'acide sulfurique sur deux molécules d'alcool isopropylique.

En ce qui concerne ses propriétés, l'oxyde d'hexylène diallylique reproduit exactement le type d'un éther simple d'alcool monoatomique, de l'oxyde d'éthyle notamment.

Les anhydrides des alcools mono-atomiques, tels que l'*oxyde d'éthyle,* s'écartent en *deux* points principaux des anhydrides simples des glycols ordinaires, tels que l'*oxyde d'éthylène,* d'abord par l'action des *hydracides halogénés* HCl, HBr, etc., et ensuite par celle du *pentachlorure de phosphore* $PhCl^5$.

---

(1) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLVI, p. 222. — Erlenmeyer, *Liebig's Annalen,* t. CXXVI, p. 306.

1° *Hydracides halogénés.* — L'oxyde d'éthylène $\left.\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right>O$ réagit *énergiquement* et *à froid* sur les acides HCl, HBr, même en dissolution dans l'eau, pour s'y ajouter et se transformer en glycol monochlorhydrique ou monobromhydrique :

$$\left.\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CH^2\end{matrix}\right>O + HX = \begin{matrix}CH^2-OH\\ |\\ CH^2X.\end{matrix}$$

L'oxyde d'éthyle, au contraire, se dissout dans l'acide chlorhydrique aqueux et peut en être retiré par distillation ultérieure ; ce n'est que sous l'action de la chaleur, et surtout en vase clos, qu'il est susceptible de subir l'action éthérifiante de l'acide HCl, etc., et de se transformer en chlorure, bromure, etc., d'éthyle (¹).

2° *Pentachlorure de phosphore.* — L'oxyde d'éthylène subit instantanément, énergiquement et à froid l'action de $PhCl^5$ en fournissant $C^2H^4Cl^2$, en même temps qu'il se forme $PhOCl^3$.

L'éther ordinaire se comporte tout autrement; il ne paraît pas d'abord subir d'action de la part de $PhCl^5$; mais après quelque temps il s'y ajoute, comme l'ont constaté MM. Liebermann et Landshoff (²).

L'oxyde d'hexylène diallylique se comporte, vis-à-vis de ces agents, comme l'oxyde d'éthyle.

1° Il se dissout dans les hydracides halogénés, chlorhydrique et bromhydrique, mais on peut l'en chasser en grande partie par la distillation; en tout cas, la réaction se fait sans intensité aucune, sans dégagement de chaleur bien notable, et n'a pas pour résultat la formation d'une monochlorhydrine ou d'une monobromhydrine diallylique

(¹) *Voir*, sur la solubilité de l'éther ordinaire dans l'acide chlorhydrique aqueux, N.-H. Draper, *Chemical News*, t. XXXV, p. 87.

(²) *Berichte*, etc., de Berlin, t. XIII, p. 690; année 1880.

$C^6H^{12}\begin{cases}OH\\X\end{cases}$, que j'avais d'abord espéré obtenir de cette façon.

L'acide sulfurique le dissout aussi fort aisément, et il est facile de l'en retirer, comme l'indique M. Jekyll.

En ce qui concerne les hydracides halogénés HCl et HBr, ce n'est qu'à chaud qu'ils agissent, en fournissant des éthers haloïdes diallyliques complets $C^6H^{12}X^2$ (1).

Sous l'action de l'acide iodhydrique en vase clos, l'oxyde d'hexylène se transforme en iodure d'hexyle mannitique $C^6H^{13}I$ (2).

2° L'oxyde d'hexylène ne se montre que peu sensible à l'action du pentachlorure de phosphore ; ce n'est qu'après quelque temps que l'on voit une réaction, très paisible d'ailleurs, se manifester ; le pentachlorure se désagrège en se transformant en une matière pulvérulente, grisâtre, très sensible à l'action de l'humidité, et qui avec l'eau réagit comme $PhCl^5$ lui-même.

Ce corps résulte de l'addition de l'oxyde au pentachlorure, comme cela arrive pour l'oxyde d'éthyle. On a trouvé dans ce produit 51,22 pour 100 de chlore : un composé correspondant à $(C^6H^{12}O)^3 + (PhCl^5)^2$ devrait en fournir 49,51. Je dois faire remarquer qu'il est difficile d'obtenir un semblable produit à l'état de pureté.

Sous l'action de la chaleur, $PhCl^5$ exerce sur l'oxyde une action substituante avec dégagement d'acide chlorhydrique.

On voit combien cette action, que je viens d'exposer dans ce qu'elle a de fondamental, diffère de l'action si énergique et si nette que subit un véritable oxyde glycolique, tel que l'oxyde d'éthylène C^2H^4O, l'épichlorhydrine C^3H^5ClO, etc.

On peut donc assimiler l'oxyde d'hexylène diallylique,

(1) *Voir* Wurtz, Mémoire cité.
(2) Jekyll, Mémoire cité.

quoique composé carboné unitaire, à un véritable *éther simple,* à l'oxyde d'isopropyle, composé secondaire :

$$CH^3-CH-CH^2-CH^2-CH-CH^3, \quad CH^3-CH-CH^3\,CH^3-CH-CH^3$$
$$\quad\quad |\_\_\_\_O\_\_\_\_| \quad\quad\quad\quad\quad\quad |\_\_\_\_O\_\_\_\_|$$

L'odeur même, légèrement poivrée, de ces deux corps les rapproche physiquement et établit entre eux une analogie qui n'est pas sans intérêt et sans importance.

L'éloignement que détermine, dans la molécule C^6, l'existence, entre les deux chaînons $\overset{|}{\underset{|}{CH}}$ en rapport avec l'oxygène, de deux chaînons intermédiaires $\overset{|}{\underset{|}{CH^2}}$ est donc, dans une assez complète mesure, équivalent à celui qui existe entre ces mêmes chaînons $\overset{|}{\underset{|}{CH}}$ appartenant à deux noyaux carbonés distincts, réunis par un atome d'oxygène dans une molécule secondaire unique.

Je ferai remarquer que le système tétracarboné

$$O \begin{cases} \overset{|}{CH}-CH^2 \\ \underset{|}{CH}-\underset{|}{CH^2} \end{cases}$$

de l'oxyde d'hexylène diallylique est le même que celui qui existe dans les *lactones* γ de M. Fittig.

$$O \begin{cases} CO-CH^2 \\ CH^2-\underset{|}{CH^2}. \end{cases}$$

Lactone isobutyrique.

Oxyde d'hexylène mannitique. — L'oxyde d'hexylène mannitique a été signalé pour la première fois par M. Wurtz en 1864; il l'a décrit sommairement dans le cours de son travail sur les dérivés diallyliques et hexyléniques. Depuis lors on ne s'en est plus occupé (1).

(1) La plus grande partie de ce travail a été faite l'an dernier. J'ai lu récemment, dans le n° 3 des *Bulletins de la Société chimique de Berlin,*

J'ai refait ce composé pour l'examiner de plus près et le comparer à son isomère diallylique.

On l'obtient aisément par l'action de la potasse caustique solide sur la monochlorhydrine hexylénique mannitique $C^6H^{12} + (OH)Cl$ (¹), produit de l'addition de l'acide hypochloreux à l'hexylène mannitique.

Quelques rectifications du produit brut de la réaction, après dessiccation sur le chlorure calcique, fournissent ce composé à l'état de pureté.

L'oxyde d'hexylène mannitique constitue un liquide incolore, mobile, d'une limpidité parfaite, d'une odeur éthérée *sui generis*, moins pénétrante que celle de son isomère diallylique, d'une saveur amère, brûlante.

Il est insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle; sa densité à 13°,8 est égale à 0,8236.

Il bout vers 110°; sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de M. Hoffmann, a été trouvée égale à 3,47.

Substance	$0^{gr},0682$
Pression barométrique	764^m
Mercure soulevé	658^m
Tension de la vapeur	106^m
Volume »	$148^{cc},4$
Température	100°
La densité calculée est	3,45

L'analyse de ce composé, faite par M. C. Aschman, mon assistant, a donné les résultats suivants :

	gr
Substance	0,1658
CO^2	0,4370
H^2O	0,1800

pour cette année, p. 398, qu'un chimiste russe, M. Eltekoff, avait refait également ce composé pour un autre but que celui que j'avais en vue.

(¹) Je reviendrai, dans une Communication spéciale, sur cette monochlorhydrine ainsi que sur divers composés de l'hexylène de la mannite.

d'où

	Trouvé pour 100.	Calculé.
C.	71,88	72
H.	12,06	12

L'hexylène mannitique C^6H^{12} répondant à la formule

$$CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-CH^3,$$

ainsi que l'ont prouvé successivement M. Hecht (1) et M. Domac (2), l'oxyde qui en résulte, par l'intermédiaire de la monochlorhydrine $C^6H^{12}\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, a lui-même pour formule

$$CH^3-\underset{\underset{O}{\smile}}{CH-CH}-CH^2-CH^2-CH^3.$$

C'est un oxyde d'éthylène bisubstitué, méthylpropylique; aussi possède-t-il les propriétés fondamentales et l'activité réactionnelle de l'oxyde d'éthylène lui-même.

L'oxyde d'hexylène mannitique se combine immédiatement avec les hydracides halogénés, même dissous dans l'eau; la réaction est énergique et accompagnée d'un dégagement de chaleur notable; il résulte de là des monochlorhydrine, bromhydrine et iodhydrine $C^6H^{12}\begin{cases}OH\\X\end{cases}$, que je décrirai dans un travail spécial.

Il réagit aussi énergiquement, à la façon des oxydes glycoliques proprement dits, avec le pentachlorure de phosphore; celui-ci y disparaît immédiatement, avec un échauffement notable, en se transformant en $PhOCl^3$; l'oxyde hexylénique se transforme lui-même en bichlorure $C^6H^{12}Cl^2$. L'eau sépare aisément ces deux corps.

J'ajoute que l'oxyde hexylénique mannitique ne mani-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. XI, p. 1152.
(2) *Monatshefte für Chemie von Wien*, t. II (1881), p. 309.

feste pas, vis-à-vis du mélange des acides azotique et sulfurique, l'extrême sensibilité de son isomère diallylique; celui-ci, même au sein d'un mélange réfrigérant, y est immédiatement oxydé, à la façon de l'oxyde d'éthyle, et il se dégage des vapeurs rutilantes; je n'ai jamais pu obtenir le dinitrate hexylénique diallylique $C^6H^2(NO^3)^2$; l'oxyde mannitique, au contraire, se transforme aisément, par le même agent, en binitrate, lequel vient surnager au-dessus du mélange des acides et forme un liquide épais, insoluble et plus dense que l'eau.

Ces faits montrent suffisamment combien est grande la différence qui existe, au point de vue dynamique, entre ces deux isomères $C^6H^{12}O$, dans lesquels la chaîne carbonée est identique, où sont identiques aussi les rapports de combinaison de l'oxygène avec le carbone, qui ne diffèrent que par les relations qui existent entre les atomes de carbone sur lesquels est fixé l'atome unique d'oxygène qu'ils renferment, toutes circonstances qu'expriment simplement les formules

$$CH^3-\underbrace{CH-CH^2-CH^2-CH}_{O}-CH^3,$$

$$CH^3-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH-CH}-CH^2-CH^2-CH^3.$$

On pourrait peut-être rattacher cette recrudescence d'énergie réactionnelle que manifeste l'oxyde hexylénique mannitique à une réserve de calorique; dans ce cas, il y aurait à constater entre les chaleurs de combustion de ces deux oxydes $C^6H^{12}O$ une différence analogue à celle qu'a constatée M. Berthelot entre l'oxyde d'éthylène et son isomère l'aldéhyde acétique.

Quoi qu'il en soit, les types *oxydes* auxquels se rattachent ces deux composés isomères sont très différents.

DESCRIPTION D'UN SPECTROPHOTOMÈTRE;

PAR M. A. CROVA,
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

INTRODUCTION.

Dans le cours de travaux antérieurs ([1]), j'ai décrit les principaux spectrophotomètres, discuté leurs avantages et leurs inconvénients et indiqué la disposition dont j'ai fait usage dans mes recherches. Afin de me rendre compte des causes d'erreurs inhérentes à l'emploi de ces appareils, j'ai étudié ([2]) les aberrations auxquelles donnent lieu les divers prismes qui entrent dans leur composition.

Ces recherches m'ont permis de faire construire, en mettant en pratique les résultats auxquels je suis arrivé et en utilisant quelques-unes des dispositions déjà adoptées dans d'autres instruments, un spectrophotomètre exempt de la plupart des causes d'erreurs que j'ai signalées, et apte, par sa disposition spéciale, à servir à volonté à l'un quelconque des usages suivants :

1° Spectroscope analyseur ou intégrateur pour la comparaison des raies de deux sources différentes;

2° Spectrophotomètre pour l'analyse photométrique quantitative d'une source lumineuse quelconque, et notamment du Soleil et des foyers électriques, comparativement à l'étalon Carcel ([3]);

([1]) *Note sur les spectrophotomètres* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 36; *Journal de Physique*, 1re série. *Étude des radiations émises par les corps incandescents, mesure optique des hautes températures; Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 472, et *Comptes rendus*, t. XC, p. 252).

([2]) *Études des aberrations des prismes et de leur influence sur les observations spectroscopiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 513).

([3]) *Étude spectrométrique de quelques sources lumineuses* (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 322).

3° Spectrophomètre pour l'analyse chimique quantitative des composés qui peuvent donner des solutions colorées ;

4° Spectropyromètre pour la mesure optique des hautes températures [1].

Dans la construction de cet instrument, j'ai adopté le principe de l'égalité d'intensité de deux plages lumineuses de même teinte en contact immédiat l'une avec l'autre, si heureusement appliqué par Foucault à la construction de son photomètre; cette méthode est, à mon avis, la seule qui permette des déterminations exactes sans trop de fatigue pour les yeux, tandis que celle qui est basée sur la disparition des franges d'interférences et qui paraît au premier abord plus sensible est tellement fatigante pour la vue, que j'ai dû l'abandonner après des essais réitérés.

L'organe essentiel de cet instrument est un spectroscope, soit à prismes ordinaires, soit à vision directe, auquel sont adaptées diverses pièces servant à amener à l'égalité les diverses régions des deux spectres à comparer.

Dans bien des cas, notamment lorsque l'on aura intérêt à explorer plus spécialement les régions bleue et violette, l'emploi d'un spectroscope ordinaire à prismes au minimum de déviation s'imposera; les spectroscopes à vision directe sont, il est vrai, beaucoup plus commodément disposés pour l'observation, mais ils ont bien des inconvénients, parmi lesquels je me bornerai à rappeler les suivants :

1° L'absorption, très intense dans le bleu et surtout dans le violet, rend les déterminations quantitatives très

---

(1) *Mesure spectrometrique des hautes températures* (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 979, et t. XC, p. 252. — *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 196. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 472). — *Expériences faites dans les usines du Creusot pour la mesure optique des hautes températures* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 70).

difficiles et même souvent impossibles dans ces régions;

2° Le collage des prismes s'altère avec le temps; les images deviennent d'abord troubles, puis impossibles à observer; au bout d'un temps plus ou moins long, il doit être renouvelé;

3° La fluorescence des diverses pièces du prisme dispersif donne dans les régions les plus réfrangibles, dont l'intensité est toujours faible, une illumination supplémentaire qui, se superposant à celle de deux plages à comparer, fausse les déterminations. Cette fluorescence peut être considérablement amoindrie dans les spectroscopes à prismes simples, par un choix convenable de la matière, des prismes et des lentilles.

Quelle que soit la nature du spectroscope adopté, les pièces que l'on devra lui adjoindre pour le transformer en spectrophotomètre sont les mêmes. Je me borne à décrire ici le spectrophotomètre à vision directe, en faisant observer que :

1° Pour les recherches de haute précision et lorsqu'il est nécessaire d'obtenir un instrument comparable à lui-même, le spectrophotomètre à prismes simples est préférable, quoique son maniement soit moins commode;

2° Pour les usages ordinaires (analyses quantitatives et mesure des températures), le spectrophotomètre à vision directe est plus commode et plus pratique, si l'on se borne à observer depuis le rouge extrême jusqu'à la limite du bleu et du violet, ce qui est largement suffisant dans la grande majorité des cas.

DESCRIPTION DU SPECTROPHOTOMÈTRE [1].

Le spectroscope à vision directe (*Pl. II, fig.* 1 et 2) est solidement fixé sur une forte planche au moyen de trois

[1] Les deux premiers modèles de cet instrument ont été construits avec soin par M. Duboscq et par M. Salleron.

vis G qui traversent les trois branches de son pied. On le dispose à une hauteur convenable au moyen du collier de serrage C monté sur la colonne qui le porte, et on lui donne une direction fixe au moyen du tirant E à bague de serrage D, monté à charnière F, sur un collier qui entoure le pied. Toutes ces dispositions sont indispensables, car l'instrument une fois réglé ne doit plus subir le plus léger déplacement dans aucun sens, pour que les déterminations photométriques soient exactes.

Prisme dispersif. — Il est monté dans la boîte cylindrique AB, de manière que son axe géométrique soit parallèle à celui de l'appareil, et que sa section droite soit verticale. Il est essentiel, afin d'éviter une inégalité de distance focale dans ses deux plans principaux, que, sur les cinq prismes qui le composent, celui du milieu soit traversé par le rayon moyen qui est transmis sans déviation, sous des angles d'incidence et d'émergence égaux, et que les quatre autres, situés symétriquement par paires par rapport au prisme médian, soient traversés sous des angles d'incidence et d'émergence respectivement égaux deux à deux dans chaque paire, par ce même rayon moyen; cette condition implique la symétrie exacte de nature et d'angles des paires de prismes par rapport au prisme central [1].

Ce rayon moyen qui passe sans déviation doit être, autant que possible, pris à la limite de séparation du vert et du jaune, de manière à augmenter l'étendue de l'extrémité rouge aux dépens de celle de l'extrême violet, dans lequel les observations sont impossibles.

Le prisme dispersif exige une grande pureté de matière et de taille et un ajustement bien exact dans sa monture.

Avant de l'adopter définitivement, on essayera s'il est

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 529.

bien exempt d'aberrations pouvant provenir d'un défaut dans les angles, ou d'une courbure des faces, en remplaçant la fente du spectroscope par une lamelle de glace argentée sur laquelle sont tracés deux traits transparents à angle droit dirigés suivant les deux plans principaux des prismes, et que l'on éclairera par la flamme du sodium; en mettant exactement au point, les deux traits doivent être au foyer, le trait horizontal étant simple et le vertical dédoublé [1].

Objectifs de la lunette et du collimateur. — Ils doivent être bien achromatiques, de petit diamètre et de long foyer. L'oculaire de la lunette doit être faiblement grossissant; l'œilleton sera écarté au delà de l'anneau oculaire, de manière que l'œil qui y est appliqué ne voie pas la totalité du champ, mais seulement la hauteur totale des deux spectres; sans cela, l'œil en se déplaçant pourrait recevoir des deux spectres des quantités variables de lumière; cet ajustement de l'œilleton ne peut être bien fait que lorsque le réglage de l'appareil est terminé.

Fente du collimateur. — Les deux biseaux doivent être tournés vers l'objectif, de manière que sa face extérieure, sur laquelle est adapté le prisme réflecteur, soit parfaitement plane; sa hauteur totale est de 6^{mm}, dont 3^{mm} sont recouverts par le prisme réflecteur, et les autres 3^{mm} libres; la largeur de la fente doit être rigoureusement la même d'une extrémité à l'autre, pendant qu'on la fait varier au moyen de la vis de réglage. L'intérieur de la fente et de ses biseaux, de même que tout l'intérieur de la monture de l'appareil, doit être d'un noir mat.

Fente oculaire. — La lunette porte dans son plan focal une fente oculaire (*fig.* 3) formée de deux lames en laiton noirci, dont on peut faire varier l'écartement à volonté, et que l'on peut fixer aussi à volonté au moyen de deux vis de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 527.

serrage, dans la coulisse en laiton dans laquelle elles se déplacent.

On commence par mettre la fente oculaire au foyer par un tirage convenable de l'oculaire que l'on fixera ensuite par la vis de serrage O, puis on mettra les raies spectrales au foyer en actionnant le bouton à crémaillère H, qui commande le tube sur lequel sont montés l'oculaire et sa fente; les raies doivent être rigoureusement parallèles à la fente oculaire.

Micromètre. — On peut adapter à l'appareil un micromètre photographié à collimateur I, éclairé par un bec de gaz monté sur un support à vis de pression adapté par un collier sur le tube du micromètre; il sera utile dans bien des cas, mais il est généralement préférable de lire la position de la lunette au moyen d'un vernier V fixé sur sa monture, et mobile sur un secteur gradué KL fixé au support de l'instrument; on peut, pour faciliter les lectures, adapter au corps de la lunette une loupe articulée L'. Ce secteur est muni d'une rainure MN en forme d'arc de cercle concentrique à la graduation, le long de laquelle peuvent se déplacer deux arrêts P, P, que l'on peut fixer dans une position déterminée au moyen de vis de serrage. Cette disposition est commode et très pratique, car elle sert à amener rapidement et sans lecture l'axe de la fente oculaire sur deux régions du spectre dont les longueurs d'onde sont connues; il suffit pour cela de tourner un bouton à pignon Q, fixé au corps de la lunette et engrenant avec un arc denté taillé dans le secteur gradué, jusqu'à ce que la lunette vienne s'arrêter à droite et à gauche contre les deux butoirs fixes; dans les analyses chimiques quantitatives, et pour la mesure des hautes températures, on obtient ainsi, sans tâtonnements, deux repères fixes déterminés une fois pour toutes.

Prisme à double réflexion totale. — J'ai déjà décrit [1] ce prisme, dont l'arête horizontale doit être très nettement taillée et couper rectangulairement la fente du collimateur en deux parties égales; la demi-fente libre reçoit directement la lumière qui se trouve dans l'axe du collimateur; la moitié qui est recouverte par le prisme reçoit, après deux réflexions totales, la lumière placée latéralement et qui tombe normalement à sa face d'incidence, dans une direction horizontale et perpendiculaire à l'axe du collimateur [2].

Le prisme est fixé dans une monture en laiton noirci, adaptée sur une plate-forme munie de trois petites vis calantes (*fig.* 4), et à son centre d'une vis de serrage qui sert à la fixer. En agissant convenablement sur ces vis, on règle le prisme de manière que sa face plane située en regard de la plaque de la fente n'en soit séparée que par un intervalle d'une petite fraction de millimètre; l'arête horizontale du prisme apparaît alors dans le champ de la lunette sous la forme d'une ligne très fine qui sépare nettement les deux spectres; si cette arête n'était pas rigoureusement perpendiculaire à la fente, cette ligne de démarcation serait diffuse, et la comparaison photométrique des deux spectres deviendrait difficile.

Afin d'éliminer les réflexions latérales qui pourraient border les champs des deux spectres de bandes plus brillantes, il est nécessaire de noircir avec un vernis d'un noir mat toutes les faces du prisme, excepté celle d'incidence, d'émergence et de réflexions totales.

L'appareil, tel qu'il vient d'être décrit, est un simple spectroscope modifié en vue d'applications spéciales; nous allons décrire actuellement les pièces additionnelles qui le transforment en photomètre analyseur.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXII, p. 540.
(2) *Ibid.*, t. XIX.

Dans la plupart des spectrophotomètres dont j'ai déjà donné la théorie [1], et plus spécialement dans le spectrophotomètre de Glan, les deux faisceaux dont on veut comparer les intensités et qui sont reçus sur les deux moitiés de la fente du collimateur sont polarisés à angle droit, et on les ramène à l'égalité d'intensité par la rotation α d'un nicol analyseur ; leur intensité relative est alors exprimée par $\tang^2 \alpha$. Cette méthode a l'inconvénient de donner une précision extrêmement variable avec l'angle α ; tant que cet angle est inférieur à 45°, les mesures peuvent être faites exactement, car à un déplacement de 1°, par exemple, de l'alidade, correspond une variation d'intensité qui n'est pas trop considérable ; mais au delà de 45°, position pour laquelle le rapport est égal à l'unité, à un même déplacement de l'alidade correspondent des variations très rapidement croissantes des rapports d'intensités, qui tendent vers l'infini quand l'angle α tend vers 90°. Entre 0° et 45°, les rapports sont compris entre zéro et l'unité; entre 45° et 90°, ils sont compris entre l'unité et l'infini ; aussi quand le rapport est très grand, ce qui a lieu lorsque l'on compare des lumières très intenses (Soleil, lampes électriques) à l'étalon Carcel, la sensibilité devient illusoire.

L'observation suivante, qui s'applique à tous les photomètres basés sur l'emploi de nicols analyseurs, a aussi une très grande importance lorsque l'on compare une lumière très intense à un étalon relativement faible.

Le rayon très intense reçu sur le nicol analyseur est décomposé, comme on le sait, en deux polarisés à angle droit, dont l'un, polarisé dans le plan de la section principale, subit la réflexion totale à la surface de collage des

---

[1] On peut faire usage du prisme à double réflexion totale taillé d'une seule pièce; M. Duboscq le remplace par deux prismes rectangles à sections droites rectangulaires, collés par leur face de contact [*Annales de Chimie et de Physique;* 5e série, t. XXII (*fig.* 6), p. 538].

deux pièces du nicol, tandis que l'autre est transmis sans déviation ; si le premier est très intense, il illuminera vivement les impuretés du cristal et les défauts du nicol analyseur et plus particulièrement la substance transparente qui sert au collage, et introduira dans le tube du spectroscope une lumière diffusée qui, se superposant aux deux champs éclairés à comparer, tend à les faire paraître égaux avant que cette égalité soit réellement obtenue. On diminuera beaucoup cette cause d'erreur en faisant usage pour l'analyseur, plus spécialement, d'un nicol à large section, d'une grande pureté, d'un collage irréprochable, n'ayant subi aucune altération, comme cela arrive quelquefois au bout d'un temps plus ou moins long, et noirci soigneusement sur ses faces latérales. Dans le cas particulier dont nous parlons (lumières d'intensités très différentes), il pourra même être beaucoup plus avantageux de placer en dehors du corps du spectroscope les deux nicols, polariseur et analyseur ; on diminuera ainsi l'influence de la lumière diffusée par l'analyseur, ou du moins son mélange avec la lumière transmise directement par la demi-fente libre, qui émane de la source la plus faible ; l'appareil que je décris rend cette modification très facile à réaliser à volonté. Dans cet appareil, la lumière la plus faible est reçue directement, sans déperdition, sur la demi-fente libre ; la lumière la plus intense est seule affaiblie par la rotation du nicol analyseur ; le rapport des intensités est donc représenté par la formule

$$\frac{I}{I'} = \frac{1}{\sin^2 \alpha},$$

dans laquelle $\frac{I}{I'}$ représente le rapport de la lumière la plus intense à la plus faible, et α l'angle des sections droites des deux nicols ; la sensibilité est variable avec α et atteint son maximum pour $\alpha = 45^\circ$.

Le prisme à double réflexion totale est enfermé dan

une boîte rectangulaire en laiton noirci RS (*fig.* 2), dont la plaque de fente du collimateur forme l'une des faces. Cette boîte porte deux ouvertures dont les centres sont placés à des hauteurs différentes : l'une percée en face de la demi-fente libre a son centre sur la perpendiculaire élevée au milieu de cette demi-fente; l'autre, placée latéralement, a son centre sur la perpendiculaire élevée au milieu de la face d'incidence du prisme à double réflexion totale, et qui tomberait après les deux réflexions dans le prisme sur le milieu de la demi-fente, recouverte par ce prisme.

Sur l'une ou l'autre de ces ouvertures peut se fixer le cercle gradué TU, qui porte le nicol analyseur mobile Z au moyen d'une alidade à quatre branches rectangulaires mobiles, sur le cercle divisé. En arrière de ce nicol mobile, on peut fixer à volonté dans un tube fixe intermédiaire le nicol analyseur mobile à frottement dans son tube, de manière à pouvoir permettre de régler le parallélisme des deux sections principales, lorsque les alidades sont au zéro de la graduation. Les nicols sont à faces normales; leurs deux moitiés sont collées à l'huile de lin, comme le fait M. Hartnack. J'ai déjà indiqué (1) les raisons qui m'ont conduit à adopter ce genre de nicols. Quand le cercle est disposé latéralement, comme le représente la figure, on lui fait équilibre par un contrepoids en plomb A′ (*fig.* 2), mobile sur une tige fixée sur la boîte de la fente, de manière à amener le centre de gravité du système sur l'axe du collimateur. Il est indispensable de diaphragmer convenablement les deux nicols, et de vérifier préalablement qu'un rayon *solaire*, transmis dans le sens de leur axe, est complètement éteint pour une rotation de 90°. Pour peu que l'on s'écarte de part et d'autre de l'azimut d'extinction, la lumière reparaît avec une intensité blessante

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX.

pour l'œil; on détermine ainsi le zéro de l'appareil avec une grande précision, comme l'a fait voir M. Jamin. Le nicol fixe peut aussi être disposé à demeure derrière la fente du collimateur, le nicol mobile sur le cercle gradué restant à l'extérieur, comme le montre la *fig.* 2; cette disposition est commode lorsque les deux lumières à comparer n'ont pas des intensités trop différentes; l'intensité de la lumière vue par la demi-fente libre est alors diminuée à peu près de moitié par le nicol fixe, et l'on reçoit plus de lumière du nicol mobile. Si, au contraire, le rapport des intensités est trop considérable, on enlève le nicol fixe et on le place dans le tube intermédiaire, en arrière du nicol mobile; la lumière qui est transmise par les nicols est diminuée, tandis que la lumière directe conserve toute son intensité.

Il est indispensable de se rappeler ici que le spectrophotomètre ne donne pas le rapport des intensités des lumières à comparer, mais simplement les rapports d'intensités des diverses radiations de même longueur d'onde, prises dans les spectres des deux sources à comparer.

Étalon de lumière. — Toutes les fois qu'il sera nécessaire de comparer la composition d'une source de lumière à celle d'un étalon, on disposera latéralement, en face du nicol mobile, une lampe Carcel, ou plus simplement une lampe à modérateur; dans la plupart des cas, il sera indispensable de suspendre la lampe sur sa balance automatique, afin de ramener les intensités variables de la lampe à celle qui correspond à une consommation invariable de 42^{gr} à l'heure [1]. Dans bien des cas, l'emploi d'une simple lampe à modérateur sans balance sera suffisant.

---

[1] *Revue scientifique*, 3e série, 2e année (1882), p. 228.

GRADUATION DU SPECTROPHOTOMÈTRE.

L'instrument étant construit d'après les règles que je viens d'indiquer, il est indispensable de le graduer.

Pour cela, on placera devant la demi-fente libre les diverses sources de lumière que nécessite l'emploi du Tableau suivant (Soleil, flamme de gaz avec divers sels métalliques, étincelles, etc.), et l'on amènera successivement chacune des raies à observer en contact avec l'un des bords de la fente oculaire; on notera la division correspondante du micromètre à collimateur ou du vernier sur l'arc gradué, selon que l'on se servira de l'un ou de l'autre de ces deux moyens de mesure, et l'on construira la courbe dont les abscisses sont les divisions micrométriques, et les ordonnées les longueurs d'onde correspondantes [1]. Ces courbes sont d'une extrême régularité, et la lecture d'une division micrométrique quelconque donnera immédiatement la longueur d'onde correspondante au bord de la fente oculaire considérée comme repère fixe; comme ce repère peut être déplacé, on pourra toujours le rétablir à volonté, en notant une fois pour toutes avec le plus grand soin la division correspondant au milieu de l'intervalle des deux raies du sodium; il suffira de placer préalablement le micromètre à la division correspondant à la raie D, puis de déplacer la fente oculaire de manière à amener le bord considéré sur le milieu des deux raies.

Voici le Tableau des raies dont je fais usage, pour cette graduation, avec les longueurs d'onde correspondantes; il est à peu près identique avec celui qui a été donné par M. Lecoq de Boisbaudran.

---

(1) *Voir*, à ce sujet, Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, p. 21.

Longueurs d'onde des principales raies en millionièmes de millimètre.

NATURE DES SOURCES LUMINEUSES.	λ.	OBSERVATEURS.
K (double raie près de A du Soleil).....	768,0	Mascart.
Raie *a* (Soleil. Groupes de raies dans le rouge).	718,5	Angström.
Raie B (Soleil. Limite du rouge et de l'orangé).	686,7	Id.
Li (raie rouge).....	670,6	Mascart.
Raie C (Soleil. Dans l'orangé. H, raie rouge)...	656,2	Angström.
Cd (raie orangée).....	643,8	Thalèn.
Zn (raie orangée).....	636,1	Mascart.
Li (raie jaune).....	610,2	Thalèn.
Raie D (Soleil. Double raie dans le jaune Na, deux raies jaunes).....	589,2	Fraunhofer.
Cu (raie verte).....	570,0	Thalèn.
Pb (raie verte).....	560,7	Id.
Ag (raie verte).....	546,4	Mascart
Tl (raie verte).....	534,9	Thalèn.
Raie E (Soleil. Double raie fine, commencement du vert).....	526,0	Angström.
Ag (raie verte).....	520,8	Thalèn.
Raie F (Soleil. Dans le bleu; H, raie bleue)....	486,1	Mascart.
Cd (raie bleue).....	467,7	Id.
Sr (raie bleue).....	460,7	Thalèn.
Fe (raie bleue).....	438,3	Angström.
Raie G (Soleil. Commencement du violet; H, raie violette).....	430,7	Thalèn.
Ca (raie violette).....	422,6	Mascart.
Rb (double raie violette).....	420,9	Id
In (raie violette).....	410,1	Thalèn.
Raie H_2 (Soleil. Double raie à la limite du violet).	393,3	Angström.

USAGES DU SPECTROPHOTOMÈTRE.

1. *Comparaison de deux raies prises dans les spectres de deux sources de lumière différentes.*

Cette comparaison se fait facilement avec les spectroscopes ordinaires dont la fente est à moitié recouverte par un prisme à réflexion totale, mais elle peut être faite avec

plus de précision avec le spectrophotomètre. Pour cela, on placera la lumière qui donne les raies les plus faibles devant la demi-fente libre, et celle qui donne les plus intenses latéralement devant les nicols.

En premier lieu, les raies des deux spectres en contact seront très nettement terminées et séparées par une ligne fine, et l'on pourra juger de leur coïncidence mieux que par l'emploi des spectroscopes ordinaires, où les raies sont effilées ou estompées vers leurs extrémités. En second lieu, la comparaison étant difficile lorsque l'une des raies est très intense par rapport à l'autre, on affaiblira la plus intense par une rotation convenable du nicol, et les deux raies se trouveront ainsi dans des conditions identiques.

Enfin l'instrument pourra fonctionner à volonté, soit comme spectroscope *intégrateur*, c'est-à-dire recevant sur la fente la totalité des radiations émises par les divers points de la source à étudier, ce qui est le cas général des spectroscopes ordinaires, soit comme spectroscope *analyseur*.

Dans ce but, on adaptera dans une glissière B′ (*fig.* 2 et *fig.* 5), disposée en avant de la fente, une coulisse munie d'un tube en laiton C′D′ dans lequel glisse un autre tube muni d'une lentille convergente; en écartant convenablement la lumière à étudier, et en faisant mouvoir la lentille dans son tube, on obtiendra sur la demi-fente libre une image réelle et renversée de la source lumineuse, que l'on pourra agrandir en retournant le tube qui porte la lentille, de manière à placer celle-ci extérieurement; en déplaçant soit le spectroscope, soit la lumière, on pourra étudier isolément les spectres des diverses parties de la source lumineuse (par exemple, des diverses parties du disque solaire, du milieu, de la base ou de l'enveloppe d'une flamme, etc.).

2. *Analyse photométrique quantitative d'une source lumineuse.*

La détermination quantitative de l'intensité des diverses radiations simples qui composent le spectre d'une source de lumière est très importante, soit pour déterminer approximativement la température d'émission de ces sources de lumières (lampes à arc ou à incandescence, par exemple), soit pour évaluer la perte de ces radiations par leur passage à travers un milieu absorbant (lumière solaire).

Dans ce cas, on fera usage du spectrophotomètre en prenant pour type l'étalon Carcel disposé sur sa balance automatique, de manière à ramener les rapports d'intensités à un terme de comparaison invariable ([1]).

3. *Analyse chimique quantitative.*

Ce genre d'analyse, applicable aux substances qui donnent des solutions colorées, et à bien d'autres dont les solutions en apparence incolores exercent cependant une absorption énergique sur diverses radiations simples échelonnées le long du spectre, a été l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens ([1]). Cette méthode, pour l'historique de laquelle nous renverrons aux documents indiqués au bas de cette page, est très pratique et rend de grands services toutes les fois que l'on a en vue

---

([1]) *Voir*, à ce sujet, l'analyse spectrométrique de quelques sources de lumière (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX).

([2]) Preyer, *Annalen der Physik und Chimie*, t. CXIV, p. 192. — Henning, *Pogg. Annalen*, t. CXLIX, p. 349. — Sorby, *Quart. Journal of microsc. Society*, London, p. 358. — Vierordt, *Die Anwendung des Spectral-Apparates zur Photometrie der Absorptions-Spectren*. Tübingen, 1873. — Vierordt, *Quantitative Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie*. Tübingen, 1876. — Vogel, *Praktische Spectral-Analyse der Irdischer Stoffe*. Nordlingen, 1877.

une détermination rapide et approximative de la quantité de matière à doser.

Pour faire usage de cette méthode au moyen du spectrophotomètre que nous décrivons ici, il suffit de placer dans la glissière B′ (*fig.* 2), adaptée à la boîte qui recouvre la fente du collimateur, une plaque en laiton noirci dans laquelle est fixée une cuve en glace remplie de la solution à analyser. Dans ce cas particulier, il est très commode et très précis d'éclairer la demi-fente libre recouverte par la cuve et la demi-fente recouverte par le prisme réflecteur par deux lampes à gaz à bec d'Argand (à couronne de trous), dont les cheminées de verre sont entourées d'un manchon en tôle percé d'une ouverture latérale; ces deux lampes sont solidaires l'une de l'autre, le gaz leur arrivant par un tube bifurqué, de sorte que les variations que peut subir sa pression exercent une influence sur leur pouvoir éclairant. Au moyen d'un robinet adapté à chaque lampe, on fait varier l'intensité de l'une d'elles de manière que, l'alidade étant au zéro, l'intensité soit la même dans toutes les régions du spectre de la demi-fente libre recouverte par la cuve pleine d'eau distillée, et de celui de la demi-fente qui reçoit la lumière de l'appareil polariseur dont l'alidade est au zéro. Substituant à l'eau distillée la solution à analyser, les rotations qui amènent l'égalité d'intensité dans des régions déterminées du spectre donneront, au moyen des formules logarithmiques connues, le titre de la solution examinée. Je me propose de traiter cette question avec plus de détails dans une Note ultérieure.

4. *Spectropyromètre pour la mesure des hautes températures.*

J'ai fait voir [1] comment les observations spectrophotométriques peuvent permettre de mesurer approximati-

---

[1] *Mesure spectrométrique des hautes températures* [*Comptes rendus des*

vement la température d'un corps incandescent, lorsque l'on connaît préalablement la loi de l'émission des radiations simples par ce corps porté à des températures de plus en plus élevées.

Pour faire usage du spectrophotomètre dans ce but, on se servira, comme terme de comparaison, d'une lampe à modérateur ordinaire, bien réglée, amenée au bout d'une demi-heure de combustion à son régime normal qu'elle conserve ensuite pendant une ou deux heures, sans qu'il soit nécessaire de la placer sur la balance automatique, comme je l'ai déjà indiqué ([1]).

On fixera les deux arrêts de la lunette aux points pour lesquels le milieu de la fente oculaire correspond aux radiations de longueur d'onde $\lambda = 673$ et $\lambda' = 523$, prises comme points fixes de l'échelle optique, et l'on observera les rotations qui donnent l'égalité d'intensité dans ces deux cas. De ces rotations on déduira, comme je l'ai montré, le degré optique de la source incandescente dont on veut mesurer la température. Pour cette application, et pour d'autres encore, il est souvent plus commode de placer la lampe étalon en face de la demi-fente libre et la source à examiner latéralement. Pour cela, il suffit d'enlever le cercle gradué et de le placer en face de la demi-fente libre, ainsi que la lampe qui éclaire le nicol mobile; la lumière à analyser se trouve alors placée latéralement. Selon les exigences spéciales à chaque genre d'observations, on placera le cercle dans l'une ou l'autre de ces deux positions. Quand la source incandescente à étudier est très éloignée (Soleil, fourneaux incandescents),

---

séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXVII, p. 979, et XC, p. 252; *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 196; *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 472. — *Expériences faites dans les usines du Creusot pour la mesure optique des hautes températures* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 70)].

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX.

et l'intensité de sa lumière très vive, il sera au contraire préférable de placer le cercle latéralement ainsi que la lampe étalon, et de viser directement la source à étudier. Dans ce but, l'instrument porte un guidon de visée D′ et une pinnule E′ (*fig.* 1), munie de deux traits croisés, déterminant une ligne mire parallèle à l'axe du collimateur ; il sera bon, dans ce cas, de munir la demi-fente libre de sa lentille (*fig.* 5), que l'on diaphragmera au moyen d'un disque en papier noir muni d'une ouverture convenable, de manière à produire sur la fente une image de la source lumineuse dont l'intensité soit, dans toute l'étendue du spectre, inférieure à l'intensité correspondante de la lumière de la lampe. Une rotation convenable du nicol mobile dans les deux positions extrêmes de la lunette donnera le rapport cherché.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXIX (5e SÉRIE).

Pages.

Expériences faites à l'Exposition d'électricité; par MM. ALLARD, LE BLANC, JOUBERT, POTIER et TRESCA 5

Nouvel appareil pour la liquéfaction des gaz. Emploi des gaz liquéfiés pour la production des basses températures; par M. CAILLETET 153

Sur les acides amidés de l'acide α-oxycaproïque; par M. E. DUVILLIER 164

Sulfocarbomètre Gélis 179

Mesure des potentiels explosifs dans différents milieux; par M. J.-B. BAILLE 181

Rapport sur le prix Cuvier; par M. ÉMILE BLANCHARD ... 194

Recherches sur les sels doubles et sur leur rôle dans les réactions salines; par M. BERTHELOT 198

Sur les sels doubles formés par les sels haloïdes du mercure; par M. BERTHELOT 231

Sels acides formés par les sels haloïdes du mercure; par M. BERTHELOT 231

Pages.

Chaleur de neutralisation des hydracides par les oxydes de mercure et de potassium; par M. BERTHELOT..... 234

Sur les états isomériques des sels haloïdes; par M. BERTHELOT..... 239

Doubles décompositions des sels haloïdes de mercure; par M. BERTHELOT..... 249

Sels haloïdes doubles de l'argent et du potassium; par M. BERTHELOT..... 271

Doubles décompositions des sels haloïdes d'argent; par M. BERTHELOT..... 277

Sur les iodures doubles de plomb et de potassium; par M. BERTHELOT..... 289

Sur les sels doubles préparés par fusion; par MM. BERTHELOT et ILOSVAY..... 295

Sur les déplacements réciproques des corps halogènes et sur les composés secondaires qui y président; par M. BERTHELOT..... 343

Sur quelques sels de mercure; par M. BERTHELOT..... 351

Déplacements réciproques des acides combinés avec l'oxyde de mercure; par M. BERTHELOT..... 355

Sur la composition des substances minérales combustibles; par M. BOUSSINGAULT..... 363

Note sur les caractères optiques et cristallographiques de la pachnolite et de la thomsénolite; par M. DES CLOIZEAUX..... 392

Note sur quelques formes nouvelles de l'euclase du Brésil; par M. DES CLOIZEAUX..... 400

Expériences hydrodynamiques; par M. DECHARME..... 404

L'acide sulfureux dans l'atmosphère de Lille; par M. A. LADUREAU..... 427

Pages.

Reproduction, par voie ignée, d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates; par M. L. Bourgeois.. 433

Sur l'absorption sélective de l'énergie solaire; par M. S.-P. Langley 497

Sur deux types distincts d'oxydes glycoliques $C^nH^{2n}O$; par M. Louis Henry 543

Description d'un spectrophotomètre; par M. A. Crova... 556

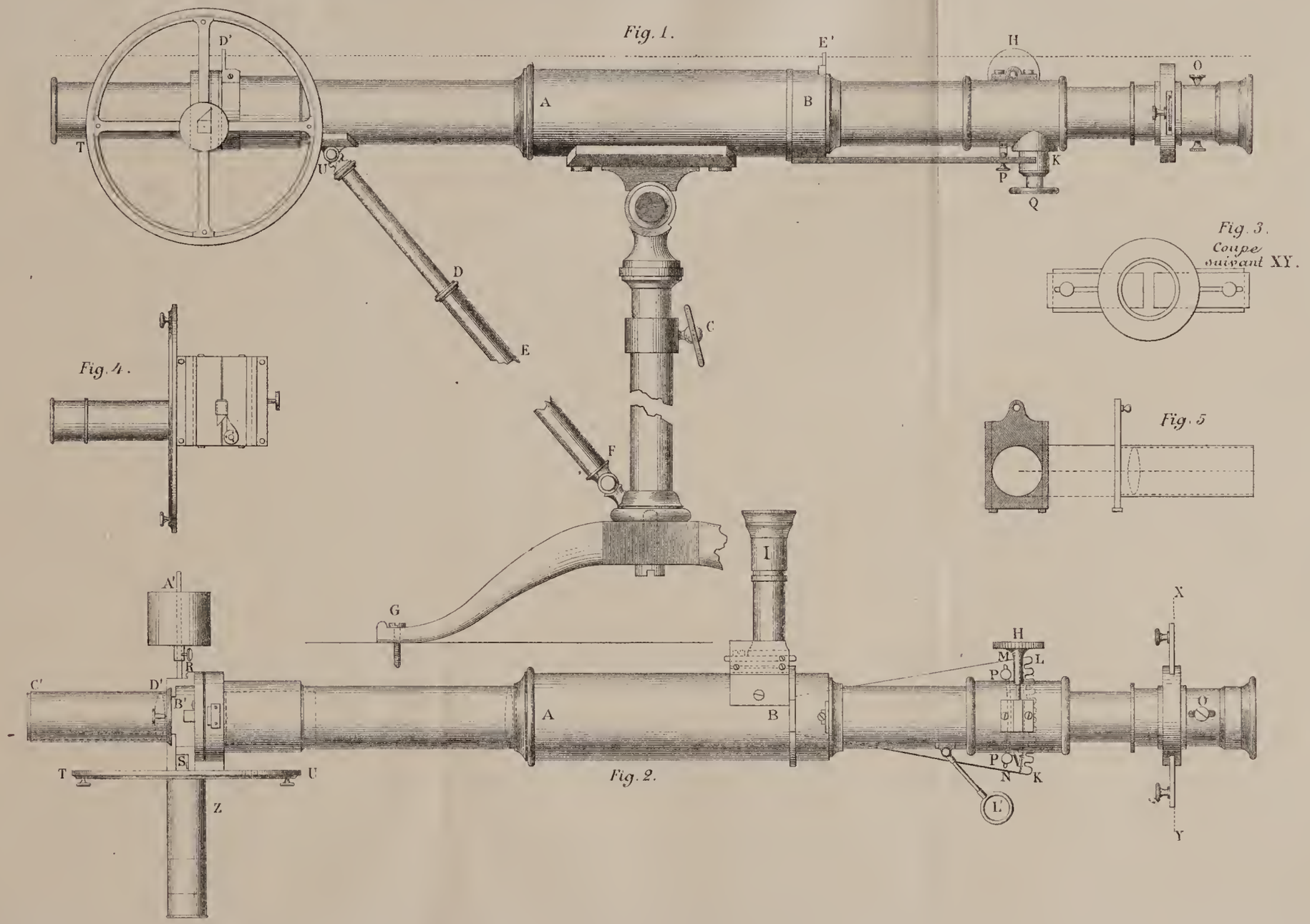
Table des matières du tome XXIX de la 5e série..... 574

PLANCHES.

Pl. I. — Nouvel appareil pour la liquéfaction des gaz. Emploi des gaz liquéfiés pour la production des basses températures.

Pl. II. — Description d'un spectrophotomètre.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXIX (5e SÉRIE).

8454 Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55

Description d'un spectrophotomètre, par M. A. Crova